

SÉRIE A, N° 1802

N° D'ORDRE :

2668

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. MATRICON

Ingénieur A. M. et E. S. E.

Licencié ès sciences mathématiques

Ingénieur à la C^{ie} Générale de Radiologie

1^{re} THÈSE. — APPLICATION DE LA MÉTHODE DU CHAMP SELF-CONSISTENT AUX NOYAUX ATOMIQUES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **2 3 MAI 1938** devant la Commission d'examen

MM. L. DE BROGLIE . . . *Président.*

F. PERRIN
P. AUGER

} *Examineurs.*

PARIS

HERMANN ET C^{ie}, ÉDITEURS

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

—
1938

SÉRIE A, N° 1802

N° D'ORDRE :

2668

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. MATRICON

Ingénieur A. M. et E. S. E.

Licencié ès sciences mathématiques

Ingénieur à la C^{ie} Générale de Radiologie

1^{re} THÈSE. — APPLICATION DE LA MÉTHODE DU CHAMP SELF-CONSISTENT AUX NOYAUX ATOMIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **23 MAI 1938** devant la Commission d'examen

MM. L. DE BROGLIE. . . *Président.*

F. PERRIN . . . }
P. AUGER. . . . } *Examineurs.*

PARIS

HERMANN ET C^{ie}, ÉDITEURS

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

—
1938

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

<i>Doyen honoraire</i>	M. MOLLIARD.
<i>Doyen</i>	C. MAURAIN, <i>Professeur</i> , Physique du Globe.
<i>Professeurs honoraires</i> ...	H. LEBESGUE.
	A. FERNBACH.
	Émile PICARD.
	Léon BRILLOUIN.
	GUILLET.
	PÉCHARD.
	FREUNDLER.
	AUGER.

BLAISE.
DANGEARD.
LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.

G. BERTRAND.
H. ABRAHAM.
Charles FABRY.
Léon BERTRAND.
P. WINTREBERT.
O. DUBOSQ.
BOHN.

PROFESSEURS

M. CAULLERY	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.
G. URBAIN	T	Chimie générale.	FOCH		Mécanique expérimentale des fluides.
Émile BOREL	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER		Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN	T	Chimie physique.	De BROGLIE	T	Théories physiques.
E. CARTAN	T	Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN		Optique appliquée.
A. COTTON	T	Recherches physiques.	P. JOB		Chimie générale.
J. DRACH	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE		Physique du Globe.
Charles PÉREZ	T	Zoologie.	PRENANT		Anatomie et histologie comparées.
E. RABAUD	T	Biologie expériment.	VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.
M. GUICHARD		Chimie minérale.	COMBES	T	Physiologie végétale.
Paul MONTEL	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	GARNIER	T	Mathématiques génér.
L. BLARINGHEM ...	T	Botanique.	PÈRES		Mécanique théorique des fluides.
G. JULIA	T	Mécanique analytique et mécan. céleste.	HACKSPILL		Chimie (P. C. B.).
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.	LAUGIER	T	Physiologie générale.
A. MICHEL-LÉVY ...	T	Pétrographie.	TOUSSAINT		Technique Aéronaut.
H. BÉNARD	T	Mécanique expérimentale des fluides.	M. CURIE		Physique (P. C. B.).
A. DENJOY	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	G. RIBAUD	T	Hautes températures.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.	CHAZY	T	Mécanique rationnelle.
Eugène BLOCH	T	Physique	GAULT		Chimie (P. C. B.).
G. BRUHAT		Physique.	CROZE		Recherches physiques
E. DARMOIS		Enseignement de Physique.	DUPONT	T	Théories chimiques.
A. DEBIERNE	T	Physique générale et radioactivité.	LANQUINE		Géologie structurale et Géologie appliquée.
A. DUFOUR	T	Physique (P. C. B.).	VALIRON		Mathématiques génér.
L. DUNOYER		Optique appliquée.	BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND ..	T	Botanique.	MILLOT		Biologie animale (P. C. B.).
M. JAVILLIER		Chimie biologique.	F. PERRIN		Théories physiques.
L. JOLEAUD		Paléontologie	VAVON		Chimie organique.
ROBERT-LÉVY	T	Physiologie comparée.	G. DARMOIS		Calcul des probabilités et Physique mathématique.
F. PICARD		Zoologie (Évolution des êtres organisés).	CHATTON	T	Biologie maritime.
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.	AUBEL		Chimie biologique.
Ch. JACOB	T	Géologie.	Jacques BOURCART ..		Géographie physique et Géologie dynamique.
P. PASCAL	T	Chimie minérale.	M ^{me} JOLIO-CURIE ..		Physique générale et Radioactivité.
M. FRÉCHET	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	PLANTEFOL		Biologie végétale (P. C. B.).
E. ESCLANGON	T	Astronomie.	CABANNES		Enseignement de Physique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	GRASSÉ		Biologie animale (P. C. B.).
			PRÉVOST		Chimie (P. C. B.).

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR FRANCIS PERRIN

A MONSIEUR LE PROFESSEUR LOUIS DE BROGLIE

*En témoignage de ma reconnaissance
et de mon profond respect.*



INTRODUCTION

Tous les auteurs qui ont voulu étudier les noyaux atomiques contenant plus de quatre particules par une méthode plus précise que la méthode statistique ont employé la méthode du champ self-consistent. Toutefois ils n'ont utilisé cette méthode que d'une manière approchée en construisant l'énergie du noyau au moyen des fonctions propres de l'oscillateur harmonique. L'expression de l'énergie utilisée est souvent même approximative en ce qui concerne les forces d'Heisenberg puisqu'on se contente de remplacer les forces d'Heisenberg par des forces de Majorana d'amplitude moitié ⁽⁹⁾, ⁽¹³⁾, ⁽¹⁴⁾, ⁽¹⁶⁾, ⁽²³⁾, ⁽²⁴⁾, ⁽²⁵⁾, ⁽²⁶⁾, ⁽²⁷⁾, ⁽²⁸⁾, ⁽²⁹⁾, ⁽³⁰⁾, ⁽³¹⁾, ⁽³²⁾, ⁽³⁴⁾.

Comme d'autre part la méthode du champ self-consistent n'a été développée que dans le cas des électrons avec action de Coulomb ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾, ⁽¹⁰⁾, ⁽¹⁵⁾, ⁽¹⁷⁾, ⁽¹⁸⁾, ⁽¹⁹⁾, ⁽²⁰⁾, ⁽²¹⁾, il était donc nécessaire de reprendre toute la théorie d'une façon systématique en l'appliquant à un ensemble formé de deux sortes de particules distinctes entre lesquelles agissent des forces d'échange de différentes sortes.

Ce travail se compose de deux parties.

Dans la première partie qui est purement analytique, nous avons établi les systèmes d'équations qui déterminent les fonctions d'onde individuelles et nous avons formé l'expression exacte de l'énergie.

Nous avons exposé les principales propriétés des résultats obtenus, notamment la possibilité de mettre le premier membre de ces équations sous la forme condensée d'un opérateur unique pour toutes les fonctions d'onde d'une même sorte de particules et l'utilisation de cette propriété dans un calcul de perturbations.

Nous avons aussi montré comment se transforment les équations

et l'énergie lorsqu'on fait diverses hypothèses simplificatrices sur les fonctions d'onde individuelles.

Dans la deuxième partie qui est numérique nous avons exposé une méthode complète d'intégration des équations du champ self-consistent. Dans cette méthode, qui est un perfectionnement de la méthode de Fock, nous avons conservé les λ_{α} non diagonaux, que Fock supposait nuls, et nous nous en servons pour orthogonaliser les fonctions obtenues à chaque étape du processus d'approximations successives. Pour déterminer les fonctions propres et les valeurs propres des équations de Schrödinger nous utilisons la méthode de Milne ⁽⁶⁾ qui est très rapide et très précise et qui paraît ignorée des techniciens du calcul numérique.

Ces méthodes d'intégration sont appliquées au noyau d'Hélium.

La valeur de l'énergie est améliorée de 8,5 % par rapport à la valeur obtenue par la méthode approchée de Ritz-Heisenberg ⁽²⁶⁾.

La fonction d'onde finale, bien qu'ayant une forme analogue à celle de la fonction initiale, en diffère, par endroit, de 7 %.

La valeur de l'énergie obtenue en appliquant rigoureusement la méthode du champ self-consistent est de $-53,26 \text{ mc}^2$. Pour rétablir l'accord avec la valeur réelle -55 mc^2 il suffit d'augmenter de 1,16 % le coefficient de la loi de force.

Le peu d'importance relative de cette modification permet donc de supposer que la méthode du champ self-consistent est susceptible de donner des renseignements qualitativement bons sur la structure des noyaux légers.

ÉTUDE ANALYTIQUE DE LA MÉTHODE DU CHAMP SELF-CONSISTENT APPLIQUÉE AUX NOYAUX ATOMIQUES

1. L'Hamiltonien des problèmes nucléaires. — Heisenberg ⁽⁹⁾, ⁽¹⁰⁾ a montré que les propriétés principales des noyaux atomiques sont explicables si on suppose ces noyaux formés de protons et de neutrons.

La localisation de ces particules lourdes à l'intérieur des noyaux est concevable car les rayons nucléaires mesurés sont plus grands que la longueur d'onde de Compton relative à un proton au repos.

$$\lambda = \frac{h}{Mc} = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm.}$$

Ces particules ne sont donc pas animées à l'intérieur du noyau de vitesses comparables à celle de la lumière et il n'est pas utile d'employer la théorie de la relativité restreinte.

Supposant le neutron formé par l'union profonde d'un proton et d'un électron, Heisenberg émit l'hypothèse que l'action proton-neutron résulte d'une force d'échange analogue à celle qui assure la liaison homéopolaire dans la molécule H^+ .

Dans la force d'Heisenberg les corpuscules en interaction échangent leur charge mais conservent leur spin. Le terme correspondant de l'Hamiltonien se composera donc du produit d'une fonction de la distance des deux particules par un opérateur qui échangera à la fois leurs coordonnées d'espace et leurs coordonnées de spin.

Majorana ⁽¹³⁾ a proposé une interaction dans laquelle les corpuscules échangent aussi bien leur spin que leur charge.

L'opérateur correspondant n'agit donc que sur les coordonnées d'espace.

Toutefois pour justifier les énergies de liaison et les niveaux d'énergie des noyaux légers, ainsi que la dispersion des protons

et des neutrons, il a été trouvé nécessaire d'admettre que des forces analogues à celles que nous venons de décrire, existent également entre les particules de même nature.

Enfin Inglis ⁽³²⁾ a proposé, par raison de symétrie, de compléter l'opérateur d'interaction, en ajoutant aux forces déjà connues :

$$\begin{aligned} \text{force classique : } & J(r_{ab}) \cdot 1 \\ \text{force d'Heisenberg : } & J(r_{ab}) \cdot P^{x\sigma}_{ab} \\ \text{force de Majorana : } & J(r_{ab}) \cdot P^{x}_{ab} \end{aligned}$$

une action avec échange des coordonnées de spin seulement :

$$J(r_{ab}) \cdot P\sigma_{ab}$$

Dans toutes ces expressions le symbole P représente l'opérateur de permutation ; l'indice supérieur indique la nature de la coordonnée échangée : (x : coordonnée d'espace, σ : coordonnée de spin) ; les indices inférieurs caractérisent les particules sur lesquelles agit l'opérateur.

Comme nous nous proposons d'appliquer systématiquement la méthode du champ self-consistent aux noyaux atomiques, nous adopterons ce type général d'interaction en particulierisant la fonction radiale $J(r_{ab})$ selon le type d'interaction et la nature de la particule.

En résumé, avec les types de force actuellement admis, l'Hamiltonien d'un noyau composé de n neutrons et p protons aura la forme :

$$\begin{aligned} (1) \quad H = & -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_1} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_2} \sum_{i=n+1}^{n+p} \Delta_i \\ & + \sum_{i > k=1}^n [G^1_n(r_{ik}) + G^2_n(r_{ik})P^{x}_{ik} + G^3_n(r_{ik})P^{\sigma}_{ik} + G^4_n(r_{ik})P^{x\sigma}_{ik}] \\ & + \sum_{i > k=n+1}^{n+p} [G^1_p(r_{ik}) + G^2_p(r_{ik})P^{x}_{ik} + G^3_p(r_{ik})P^{\sigma}_{ik} + G^4_p(r_{ik})P^{x\sigma}_{ik}] \\ & + \sum_{i=1}^n \sum_{k=n+1}^{n+p} [J^1(r_{ik}) + J^2(r_{ik})P^{x}_{ik} + J^3(r_{ik})P^{\sigma}_{ik} + J^4(r_{ik})P^{x\sigma}_{ik}]. \end{aligned}$$

Dans cette formule, m_1 est la masse du neutron et m_2 la masse du proton.

Les coordonnées des neutrons sont numérotées de 1 à n et les coordonnées des protons de $n + 1$ à $n + p$.

Nous désignons par la notation abrégée

$$\sum_{i>k=1}^n \text{ la double sommation : } \sum_{k=1}^n \sum_{i=k+1}^n$$

Entre les différentes sortes de sommation existent les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \sum_{i>k=1}^n &= \sum_{k=1}^n \sum_{i=k+1}^n = \sum_{i=1}^n \sum_{k=i+1}^n = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \\ &= \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n - \sum_{i=k=1}^n \right]. \end{aligned}$$

2. Principe des méthodes d'approximation ⁽³⁾, ⁽⁸⁾, ⁽¹¹⁾, ⁽¹²⁾. — Soit un opérateur hermitique H.

Nous nous proposons de déterminer les fonctions Ψ normalisées qui rendent minimum l'intégrale

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau$$

Pour cela nous devons résoudre le problème de variation

$$(2) \quad \delta \int \Psi^* H \Psi d\tau = 0$$

avec la condition

$$(3) \quad \int \Psi^* \Psi d\tau = 1.$$

Selon la méthode habituelle du calcul des variations nous devons annuler

$$\delta \int \Psi^* H \Psi d\tau - E \cdot \delta \int \Psi^* \Psi d\tau$$

ce qui donne l'équation :

$$(4) \quad \int \delta \Psi^* (H - E) \Psi d\tau + \int \Psi^* (H - E) \delta \Psi d\tau = 0$$

Remarquons que E étant une constante réelle, $H - E$ est un opérateur hermitique.

Mais d'après une propriété connue des opérateurs hermitiques

$$\int \delta \Psi^* (H - E) \Psi d\tau = \int \delta \Psi (H - E)^* \Psi^* d\tau$$

et l'équation (4) devient :

$$\int \delta \Psi^* (H - E) \Psi d\tau + \int \delta \Psi (H - E)^* \Psi^* d\tau = 0.$$

On voit que le deuxième terme du premier membre est l'imaginaire conjugué du premier terme, et l'équation (4) peut s'écrire :

$$(5) \quad \text{partie réelle de } \left[\int \delta \Psi^* (H - E) \Psi d\tau \right] = 0.$$

Cette équation (5) sera *a fortiori* satisfaite si on pose simplement :

$$(6) \quad \int \delta \Psi^* (H - E) \Psi d\tau = 0.$$

Si on n'impose aucune condition restrictive à la fonction Ψ , la solution de (6) s'obtient en résolvant l'équation

$$(7) \quad (H - E) \Psi = 0$$

qui n'est autre que l'équation de Schrödinger.

La résolution de l'équation (7) donne la solution rigoureuse du problème physique correspondant à l'opérateur H .

Mais il arrive fréquemment que l'équation (7) soit trop compliquée, et on se contente d'une solution approximative.

Pour montrer sur quelques exemples comment on cherche une solution approximative, supposons que l'opérateur H porte sur deux variables x_1 , et x_2 , et cherchons une fonction de la forme :

$$\Psi(x_1, x_2) = \psi(x_1) \cdot \psi(x_2).$$

qui satisfasse à l'équation (6).

Cette forme de fonction d'onde se justifie notamment si l'opérateur H est symétrique en x_1 et x_2 .

L'équation (6) devient :

$$(8) \quad \int \delta \psi^*(x_1) \cdot \psi^*(x_2) (H - E) \psi(x_1) \cdot \psi(x_2) dx_1 dx_2 \\ + \int \delta \psi^*(x_2) \cdot \psi^*(x_1) (H - E) \psi(x_1) \cdot \psi(x_2) dx_1 dx_2 = 0$$

A cause de la symétrie de H , la deuxième intégrale est identique à la première. L'équation (8) se réduit donc à :

$$\int \delta\psi^*(x) \cdot \psi^*(x') \cdot (H - E)\psi(x) \cdot \psi(x') dx dx' = 0$$

et l'équation d'Euler de ce problème de variation s'obtient en annulant le coefficient de $\delta\psi^*(x)$:

$$(9) \quad \int \psi^*(x') \cdot (H - E)\psi(x') \cdot \psi(x) dx' = 0.$$

L'intégration éliminant la variable x' , l'équation (9) ne porte plus que sur une seule variable, et la difficulté est évidemment diminuée.

On peut aussi chercher une fonction de la forme :

$$\Psi(x_1, x_2) = \psi(x_1 - x_2).$$

Ce serait le cas si l'opérateur H comportait des termes relatifs à la distance des particules M_1 et M_2 de coordonnées x_1 et x_2 .

Dans ce cas il serait indiqué de faire le changement de variables

$$\begin{aligned} x_1 - x_2 &= u \\ x_1 + x_2 &= v \end{aligned}$$

$$\text{d'où : } dx_1 \cdot dx_2 = \left(\frac{D(x_1, x_2)}{D(u, v)} \right) du \, dv = \frac{1}{2} du \, dv.$$

L'équation (6) devient :

$$\int \delta\psi^*(u) \cdot (H - E) \cdot \psi(u) \cdot \frac{1}{2} du \cdot dv = 0$$

on en déduit

$$\int (H - E) \cdot \psi(u) \cdot dv = 0$$

et dans ce cas encore l'équation du problème ne porte plus que sur la variable u .

Considérons le cas où $(H - E)$ opère sur les coordonnées polaires (ρ, θ, φ) d'une particule. Pour simplifier, et si la nature du problème physique s'y prête, on peut décomposer la fonction d'onde en un produit d'une fonction du rayon par une fonction des angles polaires

$$\psi(\rho, \theta, \varphi) = f(\rho) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

la fonction $f(\rho)$ étant l'inconnue à déterminer, et la fonction $Y(\theta, \varphi)$ étant une fonction sphérique connue.

La relation (6) devient :

$$\int \delta f^*(\rho) \cdot Y^*(\theta, \varphi) \cdot (H - E) \cdot f(\rho) \cdot Y(\theta, \varphi) \cdot \rho^2 d\rho \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = 0$$

et l'équation du problème est :

$$\int Y^*(\theta, \varphi) \cdot (H - E) f(\rho) \cdot Y(\theta, \varphi) \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = 0$$

c'est encore une équation à une seule variable ρ .

Il est évident que plus on précise la fonction Ψ , c'est-à-dire plus on diminue la part d'inconnu qu'elle contient, plus on facilite la résolution du problème, mais plus on s'éloigne de la solution rigoureuse.

A la limite extrême de ce procédé on trouve la méthode de variation de Ritz d'après laquelle la fonction Ψ est complètement fixée dans sa forme mais contient simplement des paramètres dont on détermine la valeur pour satisfaire aux conditions (2) et (3).

D'après (7) on voit que

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau = E = \text{énergie du système si } H \text{ en est l'Hamiltonien.}$$

La condition (2) s'écrit donc

$$\delta E = 0.$$

Si la fonction Ψ qu'on s'est donnée *a priori* dépend de $p + 1$ paramètres : $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{p+1}$, l'un de ces paramètres, par exemple α_{p+1} est déterminée par (3) et les p paramètres restants servent à minimiser l'énergie. Ils sont donc déterminés par les p relations

$$(10) \quad \frac{\partial E}{\partial \alpha_1} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial \alpha_2} = 0, \dots, \quad \frac{\partial E}{\partial \alpha_p} = 0.$$

Comme exemple d'application de cette méthode considérons le cas où on connaît une suite complète de fonctions orthogonales portant sur les mêmes variables que la fonction inconnue Ψ , et satisfaisant aux conditions aux limites et aux conditions de continuité imposées à Ψ . On peut se proposer de développer en série Ψ suivant ces fonctions. Si on s'arrête au $(p + 1)^{\text{ème}}$ terme on a précisément la fonction approchée Ψ de la méthode de Ritz, car les $(p + 1)$ coefficients inconnus du développement sont les $p + 1$ paramètres à déterminer par les équations (10).

3. Méthode du champ self-consistent ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽¹¹⁾, ⁽¹⁵⁾, ⁽¹⁹⁾. — La méthode du champ self-consistent est une méthode d'approximation destinée à simplifier le traitement des systèmes de corpuscules en interaction.

On sait que si plusieurs systèmes sont indépendants l'Hamiltonien de l'ensemble de ces systèmes est formé par la somme des Hamiltoniens de chacun d'eux et la fonction d'onde globale est le produit des fonctions d'onde partielles.

On voit en effet qu'une fonction de la forme

$$(11) \quad \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \Psi_1(x_1) \times \Psi_2(x_2) \dots \times \Psi_n(x_n)$$

ne satisfait à l'équation :

$$(12) \quad H\Psi = (H_1(x_1) + H_2(x_2) + \dots + H_n(x_n))\Psi = E\Psi$$

que si $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$ et E sont déterminés par :

$$H_1\Psi_1 = E_1\Psi_1$$

$$H_2\Psi_2 = E_2\Psi_2$$

$$\dots\dots\dots$$

$$H_n\Psi_n = E_n\Psi_n$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n.$$

Ce résultat ne se conserve pas si les systèmes considérés sont des corpuscules identiques. Dans ce cas la fonction d'onde globale doit être antisymétrique pour satisfaire au principe de Pauli, et il faut la constituer par une combinaison linéaire antisymétrique de termes analogues aux précédents. On sait qu'une telle combinaison est identique au développement d'un déterminant

$$(13) \quad \Psi = \begin{vmatrix} \Psi_1(x_1) & \dots & \Psi_n(x_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(x_n) & \dots & \Psi_n(x_n) \end{vmatrix}.$$

Chacun des termes de ce déterminant satisfait bien à l'équation (12) car les Hamiltoniens des différents corpuscules sont identiques et les fonctions Ψ_i sont fonctions propres d'un même opérateur.

Pour cette même raison on peut aussi supposer les fonctions Ψ_i orthogonales et normalisées. Dans ce cas on normalise la fonction globale Ψ en multipliant le déterminant par $\frac{1}{\sqrt{n!}}$.

La supposition essentielle qui caractérise la méthode du champ self-consistent est que les corpuscules sont indépendants.

Par conséquent la fonction d'onde de l'ensemble doit avoir la forme (13).

L'orthogonalité et la normalité des fonctions d'onde partielles s'exprime par la relation

$$\sum_{\sigma=\pm\frac{1}{2}} \int \psi_i^*(x, \sigma) \cdot \psi_k(x, \sigma) \cdot dx = \delta_{ik} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = k \\ 0 & \text{si } i \neq k. \end{cases}$$

Appliquons à la fonction Ψ la méthode de variation définie précédemment, en adoptant pour Hamiltonien du système l'expression suivante :

$$\begin{aligned} H = & -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_1} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_2} \sum_{i=n+1}^{n+p} \Delta_i \\ & + \sum_{i>k=1}^n [G^1(x_i, x_k) + G^2(x_i, x_k)P_{ik}^x + G^3(x_i, x_k)P_{ik}^y \\ & \quad + G^4(x_i, x_k)P_{ik}^{xy}] \\ & + \sum_{i=1}^n \sum_{k=n+1}^{n+p} [J^1(x_i, x_k) + J^2(x_i, x_k)P_{ik}^x + J^3(x_i, x_k)P_{ik}^y \\ & \quad + J^4(x_i, x_k)P_{ik}^{xy}] \end{aligned}$$

Pour ne pas alourdir l'écriture nous ne représentons pas les opérateurs d'interaction entre protons car ils sont tout à fait analogues aux opérateurs d'interaction entre neutrons.

Quand nous voudrions rétablir la symétrie des résultats nous désignerons par $G_n^1, G_n^2, G_n^3, G_n^4$ les opérateurs d'interaction entre neutrons et par $G_p^1, G_p^2, G_p^3, G_p^4$ les opérateurs analogues entre protons.

Dans le même but de simplification posons :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_1} \Delta_i &= H_i^1 \\ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_2} \Delta_i &= H_i^2. \end{aligned}$$

On peut décomposer l'Hamiltonien de la façon suivante :

$$H = L_1 + L_2 + L_3 + L_4$$

avec :

$$L_1 = \sum_{i=1}^n H_i^1$$

$$L_2 = \sum_{i=n+1}^{n+p} H_i^2$$

$$L_3 = \sum_{i \geq k=1}^n [G^1(x_i, x_k) + \dots]$$

$$L_4 = \sum_{i=1}^n \sum_{k=n+1}^{n+p} [J^1(x_i, x_k) + \dots].$$

Les équations qui définissent les fonctions d'onde partielles sont les équations d'Euler du problème de variation

$$\sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_{n+p}} \int \delta \Psi^* (H - E) \Psi d\tau = 0.$$

Or :

$$\delta \Psi^* = \delta \Psi_1^* \cdot \Psi_2^* + \Psi_1^* \cdot \delta \Psi_2^*.$$

La variation totale se décompose donc en deux variations partielles $\delta_1 I$ et $\delta_2 I$

$$\delta_1 I = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_{n+p}} \int \delta \Psi_1^* \cdot \Psi_2^* (H - E) \Psi_1 \cdot \Psi_2 \cdot d\tau_1 \cdot d\tau_2$$

$$\delta_2 I = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_{n+p}} \int \delta \Psi_2^* \cdot \Psi_1^* (H - E) \Psi_1 \cdot \Psi_2 \cdot d\tau_1 \cdot d\tau_2.$$

Calcul de $\delta_1 I$.

$$\begin{aligned} (17) \quad \delta_1 I &= \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_{n+p}} \int \delta \Psi_1^* \cdot \Psi_2^* (L_1 - E + L_2 + L_3 + L_4) \cdot \Psi_1 \cdot \Psi_2 \cdot d\tau_1 \cdot d\tau_2 \\ &= \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_n} \int \delta \Psi_1^* [A_2 (L_1 - E) + B_2 + A_2 L_3 + D_2] \cdot \Psi_1 d\tau_1. \end{aligned}$$

Nous avons posé, pour abréger

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} A_1 &= \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_n} \int \Psi_1^* \cdot \Psi_1 d\tau_1, \quad A_2 = \sum_{\sigma_{n+1}, \dots, \sigma_{n+p}} \int \Psi_2^* \cdot \Psi_2 \cdot d\tau_2. \\ B_1 &= \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_n} \int \Psi_1^* \cdot L_1 \cdot \Psi_1 \cdot d\tau_1, \quad B_2 = \sum_{\sigma_{n+1}, \dots, \sigma_{n+p}} \int \Psi_2^* L_2 \Psi_2 d\tau_2. \\ C &= \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_n} \int \Psi_1^* \cdot L_3 \Psi_1 d\tau_1, \\ D_1 &= \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_n} \int \Psi_1^* \cdot L_4 \Psi_1 \cdot d\tau_1, \quad D_2 = \sum_{\sigma_{n+1}, \dots, \sigma_{n+p}} \int \Psi_2^* L_4 \Psi_2 d\tau_2 \\ d\tau_1 &= dx_1 \dots dx_n, \quad d\tau_2 = dx_{n+1} \dots dx_{n+p}. \end{aligned} \right.$$

Calcul des termes A.

$$A_1 = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_{n+p}} \int \Psi_1^* \cdot \Psi_1 \cdot d\tau_1.$$

On doit prendre dans Ψ_1 et Ψ_1^* des termes provenant des mêmes permutations des indices, car deux termes provenant de permutations différant par exemple par l'échange des indices r et s donneront naissance à l'intégrale

$$\begin{aligned} & \frac{1}{n!} \sum_{\sigma_i, \sigma_k = \pm \frac{1}{2}} \iint \psi_r^*(x_i, \sigma_i) \cdot \psi_s^*(x_k, \sigma_k) \cdot \psi_s(x_i, \sigma_i) \cdot \psi_r(x_k, \sigma_k) dx_i, dx_k \\ &= \frac{1}{n!} \sum_{\sigma_i} \int \psi_r^*(x_i, \sigma_i) \cdot \psi_s(x_i, \sigma_i) dx_i \times \sum_{\sigma_k} \int \psi_s^*(x_k, \sigma_k) \cdot \psi_r(x_k, \sigma_k) \cdot dx_k = 0, \end{aligned}$$

à cause de l'orthogonalité des fonctions Ψ .

D'autre part l'intégrale portant sur le produit d'un terme de Ψ_1^* par le terme correspondant de Ψ_1 est égale à l'unité car les fonctions Ψ sont normalisées. Comme il y a $n!$ termes dans Ψ_1 , on voit que :

$$(19) \quad A_1 = n! \times \frac{1}{\sqrt{n!}} \times \frac{1}{\sqrt{n!}} = 1$$

de même

$$(20) \quad A_2 = 1.$$

Calcul des termes B.

$$B_1 = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_n} \int \Psi_1^* L_1 \Psi_1 d\tau_1,$$

avec

$$L_1 = \sum_{i=1}^n H_i^1.$$

Comme l'opérateur L_1 n'agit que sur les coordonnées d'une seule particule à la fois il faut prendre dans Ψ_1^* et Ψ_1 des termes correspondant à la même permutation.

Un terme quelconque de Ψ_1^* donne naissance aux intégrales

$$\begin{aligned} & \frac{1}{n!} \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_n} \int \sum_{i=1}^n \psi_r^*(x_m, \sigma_m) \dots \psi_i^*(x_k, \sigma_k) \cdot H_i^1 \cdot \psi_r(x_m, \sigma_m) \dots \psi_i(x_k, \sigma_k) dx_1 \dots \\ & \dots dx_m \dots dx_k \dots dx_n. \end{aligned}$$

Une de ces intégrales s'écrit par exemple :

$$\frac{1}{n!} \cdot \sum_{\sigma_m = \pm \frac{1}{2}} \int \psi_r^*(x_m, \sigma_m) \cdot H_m^1 \psi_r(x_m, \sigma_m) dx_m =$$

$$\frac{1}{n!} \cdot \sum_{\sigma = \pm \frac{1}{2}} \int \psi_r^*(x, \sigma) \cdot H^1 \psi_r(x, \sigma) dx,$$

car le nom de la variable d'intégration n'a pas d'importance.

Pour terminer le calcul nous ferons la remarque essentielle suivante qui servira constamment par la suite :

Prendre successivement dans un produit de n fonctions de n variables de la forme

$$\psi_r(x_m) \cdot \dots \cdot \psi_s(x_n) \cdot \dots \cdot \psi_t(x_i),$$

toutes les valeurs des indices des variables revient à prendre successivement toutes les valeurs des indices des fonctions.

Par conséquent dans l'opérateur L_1 la sommation effectuée sur l'indice de la variable peut être remplacée par une sommation effectuée sur l'indice de la fonction.

Le terme considéré de Ψ_1^* donne donc naissance à l'expression

$$\frac{1}{n!} \cdot \sum_{i=1}^n \cdot \sum_{\sigma = \pm \frac{1}{2}} \int \psi_i^*(x, \sigma) \cdot H^1 \cdot \psi_i(x, \sigma) \cdot dx.$$

On voit que l'individualité du terme considéré de Ψ_1^* n'intervient pas dans le résultat ; par conséquent les $n!$ termes de Ψ_1^* donneront une contribution identique et au total on obtient

$$B_1 = \sum_{i=1}^n \cdot \sum_{\sigma = \pm \frac{1}{2}} \int \psi_i^*(x, \sigma) \cdot H^1 \cdot \psi_i(x, \sigma) dx.$$

Par analogie

$$B_2 = \sum_{I=1}^p \cdot \sum_{\sigma = \pm \frac{1}{2}} \int \psi_I^*(x, \sigma) \cdot H^2 \cdot \psi_I(x, \sigma) dx.$$

Une intégrale de B_1 n'est autre chose qu'un élément de la matrice représentant l'opérateur H^1 dans le système des fonctions ψ .

Introduisons donc les notations

$$H_{ik}^1 = \sum_{\sigma=\pm\frac{1}{2}} \int \psi_i^*(x, \sigma) \cdot H^1 \cdot \psi_k(x, \sigma) dx$$

$$H_{IK}^2 = \sum_{\sigma=\pm\frac{1}{2}} \int \psi_I^*(x, \sigma) H^2 \psi_K(x, \sigma) dx,$$

ce qui permet d'écrire

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} B_1 = \sum_{i=1}^n H_{ii}^1 \\ B_2 = \sum_{I=1}^p H_{II}^2. \end{array} \right.$$

Calcul de C.

$$C = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_n} \int \Psi_1^* L_3 \Psi_1 d\tau_1,$$

avec

$$L_3 = \sum_{i>k=1}^n [G^1(x_i, x_k) + G^2(x_i, x_k)P_{ik}^x + G^3(x_i, x_k)P_{ik}^\sigma + G^4(x_i, x_k)P_{ik}^{x\sigma}].$$

Pour effectuer le calcul décomposons l'opérateur L_3 en opérateurs partiels

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} L_{31} = \sum_{i>k=1}^n G^1(x_i, x_k) \\ L_{32} = \sum_{i>k=1}^n G^2(x_i, x_k)P_{ik}^x \\ L_{33} = \sum_{i>k=1}^n G^3(x_i, x_k)P_{ik}^\sigma \\ L_{34} = \sum_{i>k=1}^n G^4(x_i, x_k)P_{ik}^{x\sigma}. \end{array} \right.$$

Le terme C se décompose d'une façon analogue

$$C = C_1 + C_2 + C_3 + C_4$$

$$C_1 = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_n} \int \Psi_1^* \sum_{i>k=1}^n G^1(x_i, x_k) \Psi_1 d\tau_1.$$

Les termes provenant d'une même permutation des indices dans Ψ_1 et Ψ_1^* donnent une contribution au terme C_1 qui a pour valeur

$$\sum_{i>k=1}^n \sum_{\sigma, \sigma'} \int \psi_i^*(x, \sigma) \cdot \psi_k^*(x', \sigma') \cdot G^1(x, x') \cdot \psi_i(x, \sigma) \cdot \psi_k(x', \sigma') dx dx'.$$

Si on considère maintenant un terme de Ψ_1^* et celui de Ψ_1 qui s'en déduit par l'échange des particules i et k , on obtiendra une contribution au terme C_1 de la forme :

$$-\frac{1}{n!} \sum_{\sigma_i, \sigma_k} \int \psi_i^*(x_i, \sigma_i) \cdot \psi_k^*(x_k, \sigma_k) \cdot G^1(x_i, x_k) \cdot \psi_k(x_i, \sigma_i) \cdot \psi_i(x_k, \sigma_k) \cdot dx_i \cdot dx_k.$$

Le signe moins provient de ce que les termes de Ψ_1^* et de Ψ_1 correspondent à des permutations de parité différente. En faisant la somme des expressions analogues pour tous les termes de Ψ_1^* et pour toutes les valeurs de i et k , on trouve

$$-\sum_{i>k=1}^n \sum_{\sigma, \sigma'} \int \psi_i^*(x, \sigma) \cdot \psi_k^*(x', \sigma') \cdot G^1(x, x') \cdot \psi_k(x, \sigma) \cdot \psi_i(x', \sigma') \cdot dx dx'.$$

Posons :

$$\sum_{\sigma, \sigma'} \int \psi_i^*(x, \sigma) \cdot \psi_k^*(x', \sigma') \cdot G^1(x, x') \cdot \psi_i(x, \sigma) \cdot \psi_k(x', \sigma') dx dx' =$$

$$\left\{ \begin{array}{c|c} i & k \end{array} \middle| \begin{array}{c} G^1 \\ \end{array} \middle| \begin{array}{c} t \\ u \end{array} \right\}.$$

La dépendance entre la position des indices des fonctions et la nature des variables est expliquée par le schéma ci-dessous :

	ψ^*			ψ		
	x	x'		x	x'	
σ	i		G^1	t		σ
σ'		k			u	σ'

On a donc

$$C_1 = \sum_{i>k=1}^n \left[\left\{ \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \middle| G^1 \middle| \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \middle| G_1 \middle| \begin{matrix} k \\ i \end{matrix} \right\} \right].$$

On trouve facilement de la même façon

$$\left\{ \begin{array}{l} C_2 = \sum_{i>k=1}^n \left[\left\{ \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \middle| G^2 \middle| \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \middle| G^2 \middle| \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \right\} \right] \\ C_3 = \sum_{i>k=1}^n \left[\left\{ \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \middle| G^3 \middle| \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \middle| G^3 \middle| \begin{matrix} k \\ i \end{matrix} \right\} \right] \\ C_4 = \sum_{i>k=1}^n \left[\left\{ \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \middle| G^4 \middle| \begin{matrix} k \\ i \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \middle| G^4 \middle| \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \right\} \right]. \end{array} \right.$$

Calcul des termes D .

$$D_1 = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_n} \int \Psi_1^* L_4 \Psi_1 d\tau_1.$$

Décomposons L_4 comme nous avons décomposé L_3 .

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{l} L_{41} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=n+1}^{n+p} J^1(x_i, x_k) \\ L_{42} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=n+1}^{n+p} J^2(x_i, x_k) P_{ik}^x \\ L_{43} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=n+1}^{n+p} J^3(x_i, x_k) P_{ik}^\sigma \\ L_{44} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=n+1}^{n+p} J^4(x_i, x_k) P_{ik}^{x\sigma}. \end{array} \right.$$

Remarquons que l'opérateur L_4 n'opère à la fois que sur une seule variable de Ψ_1 , nous ne devons donc considérer dans Ψ_1^* et Ψ_1 que des termes correspondant aux mêmes permutations.

La décomposition de l'opérateur L_4 divise D_1 en quatre parties.

$$D_1 = D_{11} + D_{12} + D_{13} + D_{14}$$

$$D_{11} = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_n} \int \Psi_1^* \sum_{i=1}^n \sum_{k=n+1}^{n+p} J^1(x_i, x_k) \Psi_1 d\tau_1.$$

Un terme quelconque de Ψ_1^* donne naissance à :

$$\frac{1}{n!} \sum_{k=n+1}^{n+p} \sum_{\sigma} \int \sum_{i=1}^n \Psi_i^*(x, \sigma) J^1(x, x_k) \psi_i(x, \sigma) dx.$$

Pour tous les termes de Ψ_1^* on obtient donc

$$D_{11} = \sum_{k=n+1}^{n+p} \sum_{\sigma} \int \sum_{i=1}^n \psi_i^*(x, \sigma) \cdot J^1(x, x_k) \psi_i(x, \sigma) dx.$$

On ne peut pas calculer immédiatement les autres parties de D_1 à cause des opérateurs de permutation de coordonnées.

La seule partie du terme D_2 calculable actuellement est :

$$D_{21} = \sum_{i=1}^n \sum_{\sigma} \int \sum_{K=1}^p \psi_K^*(x, \sigma) \cdot J^1(x, x_i) \psi_K(x, \sigma) dx.$$

Ces calculs préliminaires étant terminés nous pouvons récrire la valeur de $\delta_1 I$ en tenant compte de (17), (18), (19), (20), (22).

$$\begin{aligned} \delta_1 I &= (B_2 - E) \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_n} \int \delta \Psi_1^* \cdot \Psi_1 d\tau_1. \\ &+ \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_n} \int \delta \Psi_1^* L_1 \Psi_1 d\tau_1 \\ &+ \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_n} \int \delta \Psi_1^* L_3 \Psi_1 d\tau_1 + \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_n} \int \delta \Psi_1^* D_2 \Psi_1 d\tau_1. \end{aligned}$$

Calcul du premier terme de $\delta_1 I$.

$$\delta_1 I_1 = (B_2 - E) \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_n} \int \delta \Psi_1^* \cdot \Psi_1 d\tau_1.$$

Considérons un terme de Ψ_1^* . Pour faire varier ce terme qui est un produit de fonctions d'onde partielles, il faut prendre successivement la variation de chaque terme du produit, c'est-à-dire faire sur l'indice i une sommation de la forme

$$\sum_{i=1}^n \delta \psi_i^*(x).$$

L'opérateur δ est donc équivalent à un opérateur agissant sur une seule variable à la fois. Il faut donc prendre dans Ψ_1^* et Ψ_1

des termes correspondant à la même permutation. En tenant compte du fait que les $n!$ termes de Ψ_1^* donnent le même résultat on obtient :

$$\delta_1 I_1 = (B_2 - E) \sum_{\sigma} \int \sum_{i=1}^n \delta \psi_i^*(x, \sigma) \cdot \psi_i(x, \sigma) dx.$$

Calcul du deuxième terme de $\delta_1 I$.

$$\begin{aligned} \delta_1 I_2 &= \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_n} \int \delta \Psi_1^* L_1 \Psi_1 d\tau_1 \\ &= \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_n} \int \delta \Psi_1^* \sum_{i=1}^n H_i^1 \Psi_1 d\tau_1. \end{aligned}$$

Considérons d'abord dans Ψ_1^* et Ψ_1 deux termes provenant d'une même permutation.

Les opérateurs δ et H^1 peuvent agir soit sur la même variable, soit sur des variables différentes, ce qui donne des termes de la forme

$$\delta \psi_i^*(x_r, \sigma_r) \cdot H^1(x_r) \psi_i(x_r, \sigma_r) dx_r$$

et

$$\delta \psi_i^*(x_r, \sigma_r) \cdot \psi_k^*(x_m, \sigma_m) \cdot \psi_i(x_r, \sigma_r) \cdot H_1(x_m) \cdot \psi_k(x_m, \sigma_m) dx_r dx_m.$$

En faisant les sommations sur i et sur m , ou, ce qui est équivalent, sur i et sur k , et en tenant compte des $n!$ termes de Ψ_1^* on trouve

$$(24) \quad \left\{ \begin{aligned} &\sum_{\sigma} \int \sum_{i=1}^n \delta \psi_i^*(x, \sigma) \cdot H^1(x) \cdot \psi_i(x, \sigma) dx \\ &+ \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{i=1}^n \delta \psi_i^*(x, \sigma) \cdot \sum_{m \neq i=1}^n \psi_m^*(x', \sigma') H^1(x') \psi_m(x', \sigma') dx dx'. \end{aligned} \right.$$

Considérons dans Ψ_1^* et Ψ_1 deux termes qui diffèrent l'un de l'autre par l'échange de deux variables. Pour que l'intégrale portant sur ces deux termes ne soit pas nulle il faut que l'opérateur δ agisse sur une variable et l'opérateur H_1 sur l'autre. On a donc un terme de la forme

$$- \frac{1}{n!} \sum_{\sigma_r, \sigma_s} \int \delta \psi_i^*(x_r, \sigma_r) \cdot \psi_k(x_r, \sigma_r) \cdot \psi_k^*(x_s, \sigma_s) H^1(x_s) \cdot \psi_i(x_s, \sigma_s) dx_r \cdot dx_s.$$

En faisant les sommations habituelles on obtient la troisième contribution à δI_{12}

$$(25) - \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{i=1}^n \delta \psi_i^*(x, \sigma) \sum_{k \neq i=1}^n \psi_k(x, \sigma) \cdot \psi_k^*(x', \sigma') \cdot H^1(x') \cdot \psi_i(x', \sigma') dx dx'.$$

Dans (24) et (25) remplaçons

$$\sum_{i=1}^n \sum_{k \neq i=1}^n f_{ik} \text{ par } \sum_{i=1}^n \left[\sum_{k=1}^n (f_{ik} - f_{ii}) \right]$$

on voit que les termes en $\sum_{i=1}^n f_{ii}$ provenant de (24) compensent exactement ceux provenant de (25) et il reste finalement :

$$\delta_1 I_2 = \sum_{\sigma} \int \sum_i^n \delta \psi_i^*(x, \sigma) \left\{ \left[H^1 + \sum_{k=1}^n H^1_{kk} \right] \psi_i(x, \sigma) - \sum_{k=1}^n H^1_{ki} \psi_k(x, \sigma) \right\} dx$$

Calcul du troisième terme de $\delta_1 I$.

$$\delta_1 I_3 = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_n} \int \delta \Psi_1^* L_3 \Psi_1 d\tau_1.$$

Ce terme se subdivise en quatre à cause de la décomposition (22) de L_3 .

$$\delta I_{131} = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_n} \int \delta \Psi_1^* \sum_{i > k=1}^n G^1(x_i, x_k) \Psi_1 d\tau_1.$$

Ecrivons l'expression à calculer sous la forme équivalente

$$\delta_1 I_{131} = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_n} \int \delta \Psi_1^* \cdot \frac{1}{2} \sum_{i \neq k=1}^n G^1(x_i, x_k) \Psi_1 d\tau_1.$$

Considérons un terme déterminé de Ψ_1^* . Nous savons que tous les $n!$ termes de Ψ_1^* donneront le même résultat. Nous multiplierons donc tout de suite nos calculs par $n!$ ce qui a pour effet de faire disparaître le coefficient $\frac{1}{n!}$.

a) Prenons le terme de Ψ_1 qui correspond à la même permutation que le terme de Ψ_1^* considéré.

1° L'opérateur δ et l'opérateur G agissent sur une même particule.

Les termes correspondant de δI_{131} sont :

$$(26) \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{t \neq s=1}^n \delta \psi_t^*(x, \sigma) \cdot \psi_s^*(x', \sigma') \cdot G^1(x, x') \cdot \psi_s(x', \sigma') \cdot \psi_t(x, \sigma) dx dx' \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{t \neq s=1}^n \delta \psi_t^*(x, \sigma) \cdot \psi_t^*(x', \sigma') \cdot G^1(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma) \cdot \psi_s(x', \sigma') dx dx' \\ & = \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_s(x, \sigma) \cdot G^1(x, x') \cdot \sum_{t=1}^n \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_t(x', \sigma') dx dx' \\ & - \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_s(x, \sigma) \cdot G^1(x, x') \psi_s^*(x', \sigma') \cdot \psi_s(x', \sigma') dx dx'. \end{aligned} \right.$$

2° L'opérateur δ et l'opérateur G agissent sur des particules différentes.

Un terme s'écrit

$$\begin{aligned} & \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} \int \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_u^*(x'', \sigma'') G^1(x', x'') \cdot \psi_s(x, \sigma) \cdot \psi_t(x', \sigma') \\ & \qquad \qquad \qquad \psi_u(x'', \sigma'') dx dx' dx'' \\ & = \sum_{\sigma} \int \delta \psi_s^*(x, \sigma) \left\{ \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \middle| G_1 \middle| \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \right\} \psi_s(x, \sigma) dx \end{aligned}$$

Pour obtenir tous les termes de ce genre il faut effectuer sur l'intégrale précédente les sommations

$$\frac{1}{2} \sum_{s=1}^n \sum_{t \neq s=1}^n \sum_{u \neq t \neq s=1}^n$$

On trouve aisément que ces sommations sont équivalentes aux suivantes :

$$(27) \quad \frac{1}{2} \sum_{s, t, u=1}^n - \frac{1}{2} \sum_{s=1}^n \sum_{t=u=1}^n - \frac{1}{2} \sum_{t=1}^n \sum_{s=u=1}^n - \frac{1}{2} \sum_{u=1}^n \sum_{t=s=1}^n + \sum_{s=t=u=1}^n$$

L'expression sommée étant symétrique en t et u certaines sommations telles que les suivantes sont identiques

$$\sum_{t=1}^n \sum_{s=u=1}^n \equiv \sum_{u=1}^n \sum_{t=u=1}^n$$

et finalement la contribution à δI_{131} des termes considérés a pour expression

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \sum_{t, u=1}^n \left\{ \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \middle| G^1 \middle| \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \right\} \psi_s(x, \sigma) dx \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \sum_{t=1}^n \left\{ \begin{matrix} t \\ t \end{matrix} \middle| G^1 \middle| \begin{matrix} t \\ t \end{matrix} \right\} \psi_s(x, \sigma) dx \\ & - \sum_{\sigma} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \sum_{t=1}^n \left\{ \begin{matrix} t \\ s \end{matrix} \middle| G^1 \middle| \begin{matrix} t \\ s \end{matrix} \right\} \psi_s(x, \sigma) dx \\ & + \sum_{\sigma} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \left\{ \begin{matrix} s \\ s \end{matrix} \middle| G^1 \middle| \begin{matrix} s \\ s \end{matrix} \right\} \psi_s(x, \sigma) dx. \end{aligned}$$

b) Prenons dans Ψ_1 un terme qui diffère du terme considéré dans Ψ_1^* par l'échange de deux particules.

Il faudra donc mettre le signe moins devant tous les résultats, ce que nous ne ferons qu'à la fin.

1° L'opérateur δ et l'opérateur G agissent sur la même particule.

On déduit immédiatement de (25) par échange des coordonnées dans les fonctions Ψ .

$$\begin{aligned} & \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_s(x', \sigma') \cdot G^1(x, x') \sum_{t=1}^n \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_t(x, \sigma) dx dx' \\ & - \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_s(x', \sigma') \cdot G^1(x, x') \cdot \psi_s^*(x', \sigma') \cdot \psi_s(x, \sigma) dx dx'. \end{aligned}$$

2° L'opérateur δ et l'opérateur G agissent sur des particules différentes.

Il existe trois sortes de termes

$$\begin{aligned} & \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} \int \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_u^*(x'', \sigma'') G^1(x', x'') \psi_s(x, \sigma) \cdot \psi_t(x'', \sigma'') \cdot \\ & \hspace{25em} \psi_u(x', \sigma') dx dx' dx'' \\ & = \sum_{\sigma} \int \delta \psi_s^*(x, \sigma) \left\{ \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \middle| G^1 \middle| \begin{matrix} u \\ t \end{matrix} \right\} \cdot \psi_s(x, \sigma) dx \\ & \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} \int \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_u^*(x'', \sigma'') \cdot G^1(x', x'') \cdot \psi_s(x', \sigma') \cdot \\ & \hspace{25em} \psi_t(x, \sigma) \cdot \psi_u(x'', \sigma'') dx dx' dx'' \\ & = \sum_{\sigma} \int \delta \psi_s^*(x, \sigma) \left\{ \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \middle| G^1 \middle| \begin{matrix} s \\ u \end{matrix} \right\} \cdot \psi_t(x, \sigma) dx \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} \int \delta\psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_u^*(x'', \sigma'') G^1(x', x'') \psi_s(x'', \sigma'') \cdot \psi_t(x, \sigma) \cdot \\
& \qquad \qquad \qquad \psi_u(x', \sigma') dx dx' dx'' \\
& = \sum_{\sigma} \int \delta\psi_s^*(x, \sigma) \left\{ \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \middle| \begin{matrix} G^1 \\ s \end{matrix} \right\} \psi_t(x, \sigma) dx.
\end{aligned}$$

Il suffit maintenant d'effectuer les sommations (27) sur ces termes. Nous n'écrirons pas les résultats qui sont trop encombrants.

c) Prenons dans Ψ_1 un terme qui diffère du terme considéré dans Ψ_1^* par l'échange de trois particules.

On affectera le signe plus aux résultats car les permutations des deux termes sont de même parité.

On obtient les deux sortes de termes :

$$\begin{aligned}
& \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} \int \delta\psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_u^*(x'', \sigma'') G^1(x', x'') \cdot \psi_s(x', \sigma') \cdot \psi_t(x'', \sigma'') \\
& \qquad \qquad \qquad \psi_u(x, \sigma) dx dx' dx'' \\
& = \sum_{\sigma} \int \delta\psi_s^*(x, \sigma) \left\{ \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \middle| \begin{matrix} G^1 \\ s \end{matrix} \right\} \cdot \psi_u(x, \sigma) dx. \\
& \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} \int \delta\psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_u^*(x'', \sigma'') \cdot G^1(x', x'') \cdot \psi_s(x'', \sigma'') \cdot \psi_t(x, \sigma) \\
& \qquad \qquad \qquad \psi_u(x', \sigma') dx \cdot dx' \cdot dx'' \\
& = \sum_{\sigma} \int \delta\psi_s^*(x, \sigma) \left\{ \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \middle| \begin{matrix} G^1 \\ s \end{matrix} \right\} \cdot \psi_u(x, \sigma) dx
\end{aligned}$$

Finalement, en désignant par $\sum_{s, t, u}$ l'ensemble des sommations

(27) on obtient :

$$\begin{aligned}
(28) \quad \delta_1 I_{31} = & \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{t, s=1}^n \delta\psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_t^*(x', \sigma') \cdot G^1(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma) \cdot \psi_t(x', \sigma') dx dx' \\
& - \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{s=1}^n \delta\psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_s^*(x', \sigma') \cdot G^1(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma) \cdot \psi_s(x', \sigma') dx dx' \\
& - \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{t, s=1}^n \delta\psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_t^*(x', \sigma') \cdot G^1(x, x') \cdot \psi_s(x', \sigma') \cdot \psi_t(x, \sigma) dx dx' \\
& + \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{s=1}^n \delta\psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_s^*(x', \sigma') \cdot G^1(x, x') \cdot \psi_s(x', \sigma') \cdot \psi_s(x, \sigma) dx dx'
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\sigma} \int \sum_{s, t, u} \delta \psi_s^*(x, \sigma) \left[\left\{ \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \middle| G^1 \right. \middle| \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \right\} \psi_s(x, \sigma) \\
& \quad - \left\{ \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \middle| G^1 \right. \middle| \begin{matrix} u \\ t \end{matrix} \right\} \psi_s(x, \sigma) \\
& \quad - \left\{ \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \middle| G^1 \right. \middle| \begin{matrix} s \\ u \end{matrix} \right\} \psi_t(x, \sigma) \\
& \quad - \left\{ \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \middle| G^1 \right. \middle| \begin{matrix} t \\ s \end{matrix} \right\} \psi_u(x, \sigma) \\
& \quad + \left\{ \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \middle| G^1 \right. \middle| \begin{matrix} s \\ t \end{matrix} \right\} \psi_u(x, \sigma) \\
& \quad + \left\{ \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \middle| G^1 \right. \middle| \begin{matrix} u \\ s \end{matrix} \right\} \psi_t(x, \sigma) \Big] dx.
\end{aligned}$$

En appliquant la même méthode on obtient les autres contributions à $\delta_1 I_3$

$$\begin{aligned}
(29) \quad \delta_1 I_{32} = & \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{t, s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_t^*(x', \sigma') \cdot G^2(x, x') \cdot \psi_s(x', \sigma) \cdot \psi_t(x, \sigma') dx dx' \\
& - \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_s^*(x', \sigma') \cdot G^2(x, x') \cdot \psi_s(x', \sigma) \cdot \psi_s(x, \sigma') dx dx' \\
& - \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{t, s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_t^*(x', \sigma') \cdot G^2(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma') \cdot \psi_t(x', \sigma) dx dx' \\
& + \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_s^*(x', \sigma') \cdot G^2(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma') \cdot \psi_s(x', \sigma) dx dx' \\
& + \sum_{\sigma} \int \sum_{s, t, u} \delta \psi_s^*(x, \sigma) \left[\left\{ \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \middle| G^2 \right. \middle| \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \right\} \psi_s(x, \sigma) \\
& \quad - \left\{ \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \middle| G^2 \right. \middle| \begin{matrix} u \\ t \end{matrix} \right\} \psi_s(x, \sigma) \\
& \quad - \left\{ \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \middle| G^2 \right. \middle| \begin{matrix} s \\ u \end{matrix} \right\} \psi_t(x, \sigma) \\
& \quad - \left\{ \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \middle| G^2 \right. \middle| \begin{matrix} t \\ s \end{matrix} \right\} \psi_u(x, \sigma) \\
& \quad + \left\{ \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \middle| G^2 \right. \middle| \begin{matrix} s \\ t \end{matrix} \right\} \psi_u(x, \sigma) \\
& \quad + \left\{ \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \middle| G^2 \right. \middle| \begin{matrix} u \\ s \end{matrix} \right\} \psi_t(x, \sigma) \Big] dx.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\delta_1 I_{33} = & \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{t, s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_t^*(x', \sigma') \cdot G^3(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma') \cdot \psi_t(x', \sigma) dx dx' \\
& - \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_s^*(x', \sigma') \cdot G^3(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma') \cdot \psi_s(x', \sigma) dx dx' \\
& - \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{s, t=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_t^*(x', \sigma') \cdot G^3(x, x') \cdot \psi_s(x', \sigma) \cdot \psi_t(x, \sigma') dx dx' \\
& + \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{s, t=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_s^*(x', \sigma') \cdot G^3(x, x') \cdot \psi_s(x', \sigma) \cdot \psi_s(x, \sigma') dx dx' \\
& + \sum_{\sigma} \int \sum_{s, t, u} \delta \psi_s^*(x, \sigma) \left[\left\{ \begin{array}{c|c} t & G^3 \\ u & \end{array} \right| \begin{array}{c} u \\ t \end{array} \right\} \psi_s(x, \sigma) \\
& \quad - \left\{ \begin{array}{c|c} t & G^3 \\ u & \end{array} \right| \begin{array}{c} t \\ u \end{array} \right\} \psi_s(x, \sigma) \\
& \quad - \left\{ \begin{array}{c|c} t & G^3 \\ u & \end{array} \right| \begin{array}{c} u \\ s \end{array} \right\} \psi_t(x, \sigma) \\
& \quad - \left\{ \begin{array}{c|c} t & G^3 \\ u & \end{array} \right| \begin{array}{c} s \\ t \end{array} \right\} \psi_u(x, \sigma) \\
& \quad + \left\{ \begin{array}{c|c} t & G^3 \\ u & \end{array} \right| \begin{array}{c} t \\ s \end{array} \right\} \psi_u(x, \sigma) \\
& \quad + \left\{ \begin{array}{c|c} t & G^3 \\ u & \end{array} \right| \begin{array}{c} s \\ u \end{array} \right\} \psi_t(x, \sigma) \Big] dx.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\delta_1 I_{34} = & \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{t, s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_t^*(x', \sigma') \cdot G^4(x, x') \psi_s(x', \sigma') \cdot \psi_t(x, \sigma) dx dx' \\
& - \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_s^*(x', \sigma') \cdot G^4(x, x') \psi_s(x', \sigma') \cdot \psi_s(x, \sigma) dx dx' \\
& - \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{t, s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_t^*(x', \sigma') \cdot G^4(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma) \cdot \psi_t(x', \sigma') dx dx' \\
& + \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_s^*(x', \sigma') \cdot G^4(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma) \cdot \psi_s(x', \sigma') dx dx' \\
& + \sum_{\sigma} \int \sum_{s, t, u} \delta \psi_s^*(x, \sigma) \left[\left\{ \begin{array}{c|c} t & G^4 \\ u & \end{array} \right| \begin{array}{c} u \\ t \end{array} \right\} \psi_s(x, \sigma) \\
& \quad - \left\{ \begin{array}{c|c} t & G^4 \\ u & \end{array} \right| \begin{array}{c} t \\ u \end{array} \right\} \psi_s(x, \sigma) \\
& \quad - \left\{ \begin{array}{c|c} t & G^4 \\ u & \end{array} \right| \begin{array}{c} u \\ s \end{array} \right\} \psi_t(x, \sigma) \\
& \quad - \left\{ \begin{array}{c|c} t & G^4 \\ u & \end{array} \right| \begin{array}{c} s \\ t \end{array} \right\} \psi_u(x, \sigma) \\
& \quad + \left\{ \begin{array}{c|c} t & G^4 \\ u & \end{array} \right| \begin{array}{c} t \\ s \end{array} \right\} \psi_u(x, \sigma) \\
& \quad + \left\{ \begin{array}{c|c} t & G^4 \\ u & \end{array} \right| \begin{array}{c} s \\ u \end{array} \right\} \psi_t(x, \sigma) \Big] \cdot dx.
\end{aligned}$$

Dans les expressions (28), (29), (30), (31) que nous venons d'écrire, le deuxième et le quatrième terme s'annulent. D'autre part, en explicitant les sommations d'après (27), et en réduisant les termes semblables on obtient les variations sous une forme plus condensée.

$$\begin{aligned} \delta_1 I_3 = & \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \sum_{t=1}^n \left\{ \begin{aligned} & \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_t(x', \sigma') \cdot G^1(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma) \\ & - \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_t(x, \sigma) \cdot G^1(x, x') \cdot \psi_s(x', \sigma') \\ & + \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_t(x, \sigma') \cdot G^2(x, x') \cdot \psi_s(x', \sigma) \\ & - \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_t(x', \sigma) \cdot G^2(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma') \\ & + \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_t(x', \sigma) \cdot G^3(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma') \\ & - \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_t(x, \sigma') \cdot G^3(x, x') \cdot \psi_s(x', \sigma) \\ & + \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_t(x, \sigma) \cdot G^4(x, x') \cdot \psi_s(x', \sigma') \\ & - \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_t(x', \sigma') \cdot G^4(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma) \end{aligned} \right\} dx dx' \\ & + \sum_{\sigma} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \sum_{t=1}^n \cdot \sum_{u=1}^n \\ & \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} \left(\left\{ \begin{array}{c|c|c} t & G^1 & t \\ u & & u \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c|c|c} t & G^2 & t \\ u & & u \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c|c|c} t & G^3 & t \\ u & & u \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c|c|c} t & G^4 & t \\ u & & u \end{array} \right\} \right) \psi_s(x, \sigma) \\ & - \left\{ \begin{array}{c|c|c} t & G^1 & u \\ u & & t \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c|c|c} t & G^2 & u \\ u & & t \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c|c|c} t & G^3 & u \\ u & & t \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c|c|c} t & G^4 & u \\ u & & t \end{array} \right\} \end{aligned} \right\} \psi_s(x, \sigma) \\ & + \left(\left\{ \begin{array}{c|c|c} t & G^1 & u \\ u & & s \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c|c|c} t & G^2 & u \\ u & & s \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c|c|c} t & G^3 & u \\ u & & s \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c|c|c} t & G^4 & u \\ u & & s \end{array} \right\} \right) \psi_t(x, \sigma) \\ & - \left\{ \begin{array}{c|c|c} t & G^1 & s \\ u & & u \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c|c|c} t & G^2 & s \\ u & & u \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c|c|c} t & G^3 & s \\ u & & u \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c|c|c} t & G^4 & s \\ u & & u \end{array} \right\} \end{aligned} \right\} dx \end{aligned}$$

Calcul du quatrième terme de $\delta_1 I$.

$$\delta_1 I_4 = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_{n+p}} \int \delta \Psi_1^* \Psi_2^* L_4 \Psi_1 \Psi_2 d\tau_1 \cdot d\tau_2$$

La décomposition (23) de L_4 en quatre termes a pour effet de diviser cette variation en quatre parties qui ont les valeurs suivantes :

$$\delta_1 I_{41} = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_{n+p}} \int \delta \Psi_1^* \cdot \Psi_2^* \sum_{i=1}^n \cdot \sum_{k=n+1}^{n+p} J^1(x_i, x_k) \Psi_1 \cdot \Psi_2 d\tau_1 \cdot d\tau_2$$

L'opérateur qui agit sur Ψ_2 étant l'opérateur $J^1(x_i, x_k)$ qui ne modifie qu'une variable x_k à la fois, il faut prendre dans Ψ_2^* et Ψ_2 des termes correspondant à une même permutation.

a) Considérons d'abord dans Ψ_1^* et Ψ_1 des termes correspondant à une même permutation.

1° Les opérateurs δ et J_1 agissent sur la même variable dans Ψ_1^* et Ψ_1 .

La contribution correspondante s'écrit :

$$\sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{s=1}^n \sum_{M=1}^p \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_M^*(x', \sigma') J^1(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma) \cdot \psi_M(x', \sigma') dx dx'$$

2° Les opérateurs δ et J^1 agissent sur des variables différentes dans Ψ_1^* et Ψ_1 , ce qui donne :

$$\begin{aligned} & \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_s(x, \sigma) \cdot \sum_{t \neq s=1}^n \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_t(x', \sigma') \cdot J^1(x', x'') \\ & \quad \sum_{M=1}^p \psi_M^*(x'', \sigma'') \cdot \psi_M(x'', \sigma'') \cdot dx dx' dx'' \\ &= \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} \int \sum_{s, t=1}^n \sum_{M=1}^p \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_s(x, \sigma) \cdot \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_M^*(x'', \sigma'') \cdot J^1(x', x'') \\ & \quad \psi_t(x', \sigma') \cdot \psi_M(x'', \sigma'') dx dx' dx'' \\ & - \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} \int \sum_{s=1}^n \sum_{M=1}^p \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_s(x, \sigma) \cdot \psi_s^*(x', \sigma') \cdot \psi_M^*(x'', \sigma'') \cdot J^1(x', x'') \\ & \quad \psi_s(x', \sigma') \cdot \psi_M(x'', \sigma'') dx dx' dx'' \end{aligned}$$

b) Considérons maintenant dans Ψ_1^* et Ψ_1 des termes correspondant à des permutations différant par l'échange de deux particules.

On obtient immédiatement

$$\begin{aligned} & - \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} \int \sum_{s, t=1}^n \sum_{M=1}^p \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_s(x', \sigma') \cdot \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_M^*(x'', \sigma'') \\ & \quad J^1(x', x'') \cdot \psi_t(x, \sigma) \cdot \psi_M(x'', \sigma'') dx dx' dx'' \\ & + \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} \int \sum_{s=1}^n \sum_{M=1}^p \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \psi_s(x', \sigma') \cdot \psi_s^*(x', \sigma') \cdot \psi_M^*(x'', \sigma'') \\ & \quad J^1(x', x'') \cdot \psi_s(x, \sigma) \cdot \psi_M(x'', \sigma'') dx dx' dx''. \end{aligned}$$

La deuxième partie de cette contribution annule la deuxième partie de la contribution précédente, et il reste :

$$\delta_1 I_{41} =$$

$$\begin{aligned} & \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \sum_{M=1}^p \psi_M^*(x', \sigma') \cdot \psi_M(x', \sigma') \cdot J^1(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma) dx dx' \\ & + \sum_{\sigma} \int \sum_{s, t=1}^n \sum_{M=1}^p \delta \psi_s^*(x, \sigma) \left\{ \begin{matrix} t \\ M \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J^1 \\ M \end{matrix} \right\} \psi_s(x, \sigma) dx \\ & - \sum_{\sigma} \int \sum_{s, t=1}^n \sum_{M=1}^p \delta \psi_s^*(x, \sigma) \left\{ \begin{matrix} t \\ M \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J^1 \\ M \end{matrix} \right\} \psi_t(x, \sigma) dx. \end{aligned}$$

On en déduit pour les autres types d'interaction :

$$\delta_1 \mathbf{I}_{42} =$$

$$\begin{aligned} & \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \sum_{M=1}^p \psi_M^*(x', \sigma') \cdot \psi_M(x, \sigma') \cdot \mathbf{J}^2(x, x') \cdot \psi_s(x', \sigma) dx dx' \\ & + \sum_{\sigma} \int \sum_{s, t=1}^n \sum_{M=1}^p \delta \psi_s^*(x, \sigma) \left\{ \begin{matrix} t \\ M \end{matrix} \middle| \mathbf{J}^2 \right\}_t^M \psi_s(x, \sigma) dx \\ & - \sum_{\sigma} \int \sum_{s, t=1}^n \sum_{M=1}^p \delta \psi_s^*(x, \sigma) \left\{ \begin{matrix} t \\ M \end{matrix} \middle| \mathbf{J}^2 \right\}_M^s \psi_t(x, \sigma) dx. \end{aligned}$$

$$\delta_1 \mathbf{I}_{43} =$$

$$\begin{aligned} & \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \sum_{M=1}^p \psi_M^*(x', \sigma') \cdot \psi_M(x', \sigma) \cdot \mathbf{J}^3(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma') dx dx' \\ & + \sum_{\sigma} \int \sum_{s, t=1}^n \sum_{M=1}^p \delta \psi_s^*(x, \sigma) \left\{ \begin{matrix} t \\ M \end{matrix} \middle| \mathbf{J}^3 \right\}_t^M \psi_s(x, \sigma) dx \\ & - \sum_{\sigma} \int \sum_{s, t=1}^n \sum_{M=1}^p \delta \psi_s^*(x, \sigma) \left\{ \begin{matrix} t \\ M \end{matrix} \middle| \mathbf{J}^3 \right\}_s^M \psi_t(x, \sigma) dx. \end{aligned}$$

$$\delta_1 \mathbf{I}_{44} =$$

$$\begin{aligned} & \sum_{\sigma, \sigma'} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \cdot \sum_{M=1}^p \psi_M^*(x', \sigma') \cdot \psi_M(x, \sigma) \cdot \mathbf{J}_4(x, x') \cdot \psi_s(x', \sigma') dx dx'. \\ & + \sum_{\sigma} \int \sum_{s, t=1}^n \sum_{M=1}^p \delta \psi_s^*(x, \sigma) \left\{ \begin{matrix} t \\ M \end{matrix} \middle| \mathbf{J}^4 \right\}_t^M \psi_s(x, \sigma) dx \\ & - \sum_{\sigma} \int \sum_{s, t=1}^n \sum_{M=1}^p \delta \psi_s^*(x, \sigma) \left\{ \begin{matrix} t \\ M \end{matrix} \middle| \mathbf{J}^4 \right\}_s^M \psi_t(x, \sigma) dx. \end{aligned}$$

Valeur de $\delta_1 I$.

Nous pouvons maintenant rassembler la valeur de $\delta_1 I$.

$$\begin{aligned}
 (32) \quad \delta_1 I = & \sum_{\sigma} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s^*(x, \sigma) \left[(B_2 - E) \cdot \psi_s(x, \sigma) \right. \\
 & + [H^1 + \sum_{k=1}^n H^1_{kk}] \psi_s(x, \sigma) - \sum_{k=1}^n H^1_{ks} \psi_k(x, \sigma) \\
 & + \sum_{\sigma'} \int \sum_{t=1}^n [\psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_t(x', \sigma') \cdot G^1(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma)] dx' \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{t=1}^n \sum_{\ddot{u}=1}^n \left[\left\{ \begin{matrix} t \\ u \end{matrix} \middle| G^1 \right\} + \dots \right] \psi_s(x, \sigma) \\
 & + \sum_{\sigma'} \int \sum_{M=1}^p \left\{ \begin{array}{l} \psi_M^*(x', \sigma') \cdot \psi_M(x', \sigma') \cdot J^1(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma) \\ + \psi_M^*(x', \sigma') \cdot \psi_M(x, \sigma') \cdot J^2(x, x') \cdot \psi_s(x', \sigma) \\ + \psi_M^*(x', \sigma') \cdot \psi_M(x', \sigma) \cdot J^3(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma') \\ + \psi_M^*(x', \sigma') \cdot \psi_M(x, \sigma) \cdot J^4(x, x') \cdot \psi_s(x', \sigma') \end{array} \right\} dx \\
 & + \sum_{M=1}^p \sum_{t=1}^n \left\{ \begin{array}{l} \left[\begin{matrix} t \\ M \end{matrix} \middle| J^1 \right] \begin{matrix} t \\ M \end{matrix} \right\} + \left[\begin{matrix} t \\ M \end{matrix} \middle| J^2 \right] \begin{matrix} t \\ M \end{matrix} \right\} + \left[\begin{matrix} t \\ M \end{matrix} \middle| J^3 \right] \begin{matrix} M \\ t \end{matrix} \right\} + \left[\begin{matrix} t \\ M \end{matrix} \middle| J^4 \right] \begin{matrix} M \\ t \end{matrix} \right\} \psi_s(x, \sigma) \\ - \left[\begin{matrix} t \\ M \end{matrix} \middle| J^1 \right] \begin{matrix} s \\ M \end{matrix} \right\} - \left[\begin{matrix} t \\ M \end{matrix} \middle| J^2 \right] \begin{matrix} s \\ M \end{matrix} \right\} - \left[\begin{matrix} t \\ M \end{matrix} \middle| J^3 \right] \begin{matrix} M \\ s \end{matrix} \right\} - \left[\begin{matrix} t \\ M \end{matrix} \middle| J^4 \right] \begin{matrix} M \\ s \end{matrix} \right\} \psi_t(x, \sigma) \\ \dots \end{array} \right] \cdot dx.
 \end{aligned}$$

Valeur de $\delta_2 I$.

La variation $\delta_2 I$ s'obtient facilement par la même méthode

$$\begin{aligned}
 (33) \quad \delta_2 I = & \sum_{\sigma_{n+1}, \dots, \sigma_{n+p}} \int \delta \Psi_2^* [B_1 - E + L_2 + C + D_1] \Psi_2 d\mathbf{r}_2 \\
 = & \sum_{\sigma} \int \sum_{L=1}^p \delta \psi_L^*(x, \sigma) \left[(B_1 - E) \psi_L(x, \sigma) + \right. \\
 & + [H^2 + \sum_{K=1}^p H^2_{KK}] \psi_L(x, \sigma) - \sum_{K=1}^p H^2_{KL} \psi_K(x, \sigma) \\
 & + C \psi_L(x, \sigma) \\
 & + \sum_{\sigma'} \int \sum_{m=1}^n \left\{ \begin{array}{l} \psi_m^*(x', \sigma') \cdot \psi_m(x', \sigma') \cdot J^1(x, x') \cdot \psi_L(x, \sigma) \\ + \psi_m^*(x', \sigma') \cdot \psi_m(x, \sigma') \cdot J^2(x, x') \cdot \psi_L(x', \sigma) \\ + \psi_m^*(x', \sigma') \cdot \psi_m(x', \sigma) \cdot J^3(x, x') \cdot \psi_L(x, \sigma') \\ + \psi_m^*(x', \sigma') \cdot \psi_m(x, \sigma) \cdot J^4(x, x') \cdot \psi_L(x', \sigma') \end{array} \right\} dx' \\
 & + \sum_{m=1}^n \sum_{T=1}^p \left\{ \begin{array}{l} \left[\begin{matrix} T \\ m \end{matrix} \middle| J^1 \right] \begin{matrix} T \\ m \end{matrix} \right\} + \left[\begin{matrix} T \\ m \end{matrix} \middle| J^2 \right] \begin{matrix} T \\ m \end{matrix} \right\} + \left[\begin{matrix} T \\ m \end{matrix} \middle| J^3 \right] \begin{matrix} m \\ T \end{matrix} \right\} + \left[\begin{matrix} T \\ m \end{matrix} \middle| J^4 \right] \begin{matrix} m \\ T \end{matrix} \right\} \psi_L(x, \sigma) \\ - \left[\begin{matrix} T \\ m \end{matrix} \middle| J^1 \right] \begin{matrix} L \\ m \end{matrix} \right\} - \left[\begin{matrix} T \\ m \end{matrix} \middle| J^2 \right] \begin{matrix} L \\ m \end{matrix} \right\} - \left[\begin{matrix} T \\ m \end{matrix} \middle| J^3 \right] \begin{matrix} m \\ L \end{matrix} \right\} - \left[\begin{matrix} T \\ m \end{matrix} \middle| J^4 \right] \begin{matrix} m \\ L \end{matrix} \right\} \psi_T(x, \sigma) \\ \dots \end{array} \right] \cdot dx.
 \end{aligned}$$

Equations des fonctions d'onde partielles.

Pour obtenir les équations des fonctions d'onde individuelles, il faut évaluer à zéro le coefficient des variations indépendantes dans $\delta_1 I$ et $\delta_2 I$. Les variations totales $\delta_1 I$ et $\delta_2 I$ étant de la forme

$$\delta_1 I = \sum_{\sigma} \int \sum_{s=1}^n \delta \psi_s(x, \sigma) [\dots] dx$$

on voit que les équations des fonctions d'onde partielles s'obtiennent en annulant la quantité entre crochets.

Il est inutile d'écrire ces équations sous leur forme actuelle.

5. Valeur de l'énergie. — Considérons l'équation de la fonction $\psi_L(x, \sigma)$. Cette équation n'est pas écrite, mais il suffit de supposer égale à zéro la quantité entre crochets de l'expression (33).

Multiplions à gauche cette équation par $\psi_L^*(x, \sigma)$ et intégrons dans le volume du noyau, en sommant sur les deux valeurs du spin. On obtient en utilisant les propriétés d'orthogonalité et de normalité des fonctions ψ une relation qui détermine E.

$$\begin{aligned} B_1 - E + \sum_{K=1}^p H^2_{KK} + C \\ + \sum_{m=1}^n \left[\left\{ \begin{matrix} L \\ m \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J^1 \\ L \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} L \\ m \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J^2 \\ m \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} L \\ m \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J^3 \\ L \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} L \\ m \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J^4 \\ m \end{matrix} \right\} \right] \\ + \sum_{m=1}^n \sum_{T=1}^p \left[\left\{ \begin{matrix} T \\ m \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J^1 \\ T \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} T \\ m \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J^2 \\ m \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} T \\ m \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J^3 \\ T \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} T \\ m \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J^4 \\ T \end{matrix} \right\} \right] \\ - \sum_{m=1}^n \left[\left\{ \begin{matrix} L \\ m \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J^1 \\ L \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} L \\ m \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J^2 \\ m \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} L \\ m \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J^3 \\ L \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} L \\ m \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J^4 \\ m \end{matrix} \right\} \right] = 0. \end{aligned}$$

L'énergie a donc pour valeur

$$\begin{aligned} (34) \quad E = \sum_{k=1}^n H^1_{kk} + \sum_{K=1}^p H^2_{KK} \\ + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \left[\left\{ \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \middle| \begin{matrix} G^1 \\ k \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \middle| \begin{matrix} G^1 \\ i \end{matrix} \right\} \right. \\ \quad + \left\{ \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \middle| \begin{matrix} G^2 \\ k \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \middle| \begin{matrix} G^2 \\ i \end{matrix} \right\} \\ \quad + \left\{ \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \middle| \begin{matrix} G^3 \\ k \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \middle| \begin{matrix} G^3 \\ i \end{matrix} \right\} \\ \quad \left. + \left\{ \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \middle| \begin{matrix} G^4 \\ k \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \middle| \begin{matrix} G^4 \\ i \end{matrix} \right\} \right] \\ + \sum_{m=1}^n \sum_{T=1}^p \left[\left\{ \begin{matrix} T \\ m \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J^1 \\ T \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} T \\ m \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J^2 \\ m \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} T \\ m \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J^3 \\ T \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} T \\ m \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J^4 \\ T \end{matrix} \right\} \right]. \end{aligned}$$

Les premiers termes représentent l'énergie cinétique. La deuxième série de termes représente l'énergie potentielle entre particules semblables (dans notre cas entre neutrons). Les termes en G^1 représentent l'énergie due à une force ordinaire, la partie positive correspondant à l'énergie habituelle et la partie négative à la correction d'échange due à l'antisymétrie de la fonction d'onde (14) vis-à-vis des particules semblables. Les termes en G^4 représentent l'énergie due à une force d'échange du type de Heisenberg ; on voit qu'ils ont la même structure que les termes en G^1 , mais un signe opposé. Par conséquent *l'action normale d'une force de Heisenberg est identique à l'action d'échange d'une force ordinaire et inversement. La même réciprocité existe entre les termes en G^2 relatifs à une action d'échange de Majorana et les termes en G^3 relatifs à une force avec échange du spin.*

On vérifie aisément que cette valeur de l'énergie satisfait à la relation importante

$$(35) \quad \begin{aligned} E &= \sum_{\sigma} \int \Psi^* H \Psi d\tau \\ &= B_1 + B_2 + C + \sum_{\sigma} \int \Psi^* L_4 \Psi d\tau. \end{aligned}$$

En portant cette valeur de E dans les relations (32) et (33) on voit que les coefficients de $\psi_s(x, \sigma)$ et $\psi_s^*(x, \sigma)$ se détruisent, à part les Laplaciens H^1 et H^2 et les équations des fonctions d'onde individuelles prennent la forme plus simple

$$(36) \quad \begin{aligned} &H^1 \cdot \psi_s(x, \sigma) \\ &+ \sum_{\sigma} \int \sum_{t=1}^n \left\{ \begin{array}{l} \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_t(x', \sigma') \cdot G^1(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma) \\ - \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_t(x, \sigma) \cdot G^1(x, x') \cdot \psi_s(x', \sigma') \\ + \psi_t^*(x', \sigma') \cdot \psi_t(x, \sigma') \cdot G^2(x, x') \cdot \psi_s(x', \sigma) \\ - \dots \dots \dots \end{array} \right\} dx' \\ &+ \sum_{\sigma'} \int \sum_{M=1}^P \left\{ \begin{array}{l} \psi_M^*(x', \sigma') \cdot \psi_M(x', \sigma') \cdot J^1(x, x') \cdot \psi_s(x, \sigma) \\ + \psi_M^*(x', \sigma') \cdot \psi_M(x, \sigma') \cdot J^2(x, x') \cdot \psi_s(x', \sigma) \\ + \dots \dots \dots \end{array} \right\} dx' \\ &= \sum_{k=1}^n \lambda_{ks} \psi_k(x, \sigma) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (37) \quad & H^2 \cdot \psi_L(x, \sigma) \\
 & + \sum_{\sigma'} \int \sum_{m=1}^n \left\{ \begin{aligned} & \psi_m^*(x', \sigma') \cdot \psi_m(x', \sigma') \cdot J^1(x, x') \cdot \psi_L(x, \sigma) \\ & + \psi_m^*(x', \sigma') \cdot \psi_m(x, \sigma') \cdot J^2(x, x') \cdot \psi_L(x', \sigma) \\ & + \dots \dots \dots \end{aligned} \right\} dx' \\
 & = \sum_{K=1}^p \lambda_{KL} \cdot \psi_K(x, \sigma)
 \end{aligned}$$

D'après

$$\lambda_{KL} = H^2_{KL} + \sum_{m=1}^n \left\{ K_m \left| \begin{array}{c} J^1 \\ L \end{array} \right| \begin{array}{c} \\ in \end{array} \right\} \dots$$

on voit que

$$\lambda_{KL} = \lambda^*_{iK}.$$

Il en est de même pour λ_{ks} .

On peut effectuer sur les fonctions ψ une substitution linéaire orthogonale de façon à rendre diagonales les matrices λ_{LK} et λ_{ks} .

En effet, les n^2 coefficients qui définissent une substitution linéaire sur un groupe de n fonctions ψ_s par exemple, doivent satisfaire aux conditions suivantes :

$$\frac{n(n-1)}{2} \text{ conditions } \lambda_{ik} = 0 \text{ pour } i \neq k$$

$$\frac{n(n-1)}{2} \text{ conditions d'orthogonalité des nouvelles fonc-}$$

tions ψ_s

n conditions de normalité des nouvelles fonctions ψ_s , soit au total n^2 conditions qui déterminent les n^2 coefficients.

6. Définition des densités mixtes et de divers opérateurs. — Désormais nous rétablirons la symétrie dans les résultats en introduisant les opérateurs $G^1_p, \dots, G^4_p$ d'interaction entre protons.

Nous posons par définition

$$(38) \quad \left\{ \begin{aligned} (x_1 \sigma_2 | \overset{\circ}{\rho}_n | x_3 \sigma_4) &= \sum_{m=1}^n \psi_m^*(x_1, \sigma_2) \cdot \psi_m(x_3, \sigma_4) \\ (x_1 \sigma_2 | \rho_p | x_3 \sigma_4) &= \sum_{M=1}^p \psi_M^*(x_1, \sigma_2) \cdot \psi_M(x_3, \sigma_4) \end{aligned} \right.$$

D'autre part, en désignant par P un opérateur de permutation

des coordonnées d'espace, par Q un opérateur de permutations des coordonnées de spin, nous définirons les opérateurs intégraux

$$\begin{array}{cccc} G_n^{11}, & G_n^{2P}, & G_n^{3Q}, & G_n^{4PQ} \\ G_n^{1PQ}, & G_n^{2Q}, & G_n^{3P}, & G_n^{41} \text{ et les termes} \\ J_p^{11}, & J_p^{2P}, & J_p^{3Q}, & J_p^{4PQ} \text{ analogues en} \\ J_n^{11}, & J_n^{2P}, & J_n^{3Q}, & J_n^{4PQ} \quad G_p^1, \dots, G_p^4 \end{array}$$

par des relations telles que

$$G_n^{3P} \cdot \psi(x, \sigma) = \sum_{\sigma'} \int \sum_{M=1}^n \psi_m^*(x', \sigma') \cdot G_n^3(x, x') \cdot \psi_m(x, \sigma') \cdot \psi(x', \sigma) dx'$$

$$G_p^{4PQ} \cdot \psi(x, \sigma) = \sum_{\sigma'} \int \sum_{M=1}^P \psi_M^*(x', \sigma') G_p^4(x, x') \cdot \psi_M(x, \sigma) \cdot \psi(x', \sigma') dx'.$$

$$J_p^{3Q} \cdot \psi(x, \sigma) = \sum_{\sigma'} \int \sum_{M=1}^P \psi_M^*(x', \sigma') \cdot J^3(x, x') \cdot \psi_M(x', \sigma) \cdot \psi(x, \sigma') dx'$$

$$J_n^{4PQ} \cdot \psi(x, \sigma) = \sum_{\sigma'} \int \sum_{m=1}^n \psi_m^*(x', \sigma') \cdot J^4(x, x') \cdot \psi_m(x, \sigma) \cdot \psi(x', \sigma') dx'$$

On peut également introduire les densités (38) ce qui donne les définitions équivalentes

$$(39) \quad \left\{ \begin{array}{l} J_p^3 \cdot Q \cdot \psi(x, \sigma) \equiv J^3 Q \cdot \rho_p \psi = \sum_{\sigma'} \int J^3 \cdot Q(x', \sigma' | \rho_p | x' \sigma') \cdot \psi(x, \sigma) dx' \\ \text{avec :} \quad Q(x' \sigma' | \rho | x' \sigma') \cdot \psi(x, \sigma) = (x' \sigma' | \rho | x' \sigma') \cdot \psi(x, \sigma'). \end{array} \right.$$

7. Equations des fonctions d'onde partielles sous forme d'opérateur. — Avec ces définitions les équations (36) et (37) prennent la forme simple :

$$(40) \quad H^1 + G_n^1(1 - PQ) + G_n^2(P - Q) + G_n^3(Q - P) + G_n^4(PQ - 1) + J_p^1 + J_p^2P + J_p^3Q + J_p^4PQ \{ \psi_i(x, \sigma) = \lambda_i \psi_i(x, \sigma) \}$$

$$(41) \quad H^2 + G_p^1(1 - PQ) + G_p^2(P - Q) + G_p^3(Q - P) + G_p^4(PQ - 1) + J_n^1 + J_n^2P + J_n^3Q + J_n^4PQ \{ \psi_M(x, \sigma) = \lambda_M \psi_M(x, \sigma) \}.$$

Les opérateurs entre accolades dépendent des fonctions ψ et par conséquent le problème n'est pas linéaire. Mais les notations (39) montrent que cette dépendance des opérateurs s'effectue par l'intermédiaire des densités ρ .

Par conséquent dans (40) l'opérateur entre accolades est unique. Quel que soit l'indice de la fonction ψ_i considérée et il en est de

même pour (41). On voit donc que les fonctions ψ_i sont toutes fonctions propres d'un même opérateur et la supposition que nous avons faite initialement sur l'orthogonalité de ces fonctions ψ_i n'a introduit aucune contradiction dans la théorie.

De même, les fonctions $\psi_{\mathbf{x}}$ sont un ensemble de p fonctions prises parmi les fonctions propres, en général en nombre infini, de l'opérateur défini en (41).

Les opérateurs, $P, Q, \dots$ etc., qui ont été définis en (39) comme agissant sur une densité ρ et sur une fonction ψ peuvent aussi agir sur deux densités de la façon suivante

$$P(x\sigma | \rho_p | x\sigma) \cdot (x'\sigma' | \rho_n | x'\sigma') = (x\sigma | \rho_p | x'\sigma)(x'\sigma' | \rho_n | x\sigma') \text{ etc...}$$

8. Autre expression de l'énergie. — Avec ces opérateurs et les densités ρ , l'énergie E peut se mettre sous la forme plus explicite :

$$(42) \left\{ \begin{aligned} E &= \sum_{k=1}^n H_{kk}^1 + \sum_{K=1}^p H_{KK}^2 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int [G_n^1(x, x')(1 - PQ) + G_n^2(x, x')(P - Q) \\ &\quad + G_n^3(x, x')(Q - P) + G_n^4(x, x')(PQ - 1)] \\ &\quad (x\sigma | \rho_n | x\sigma) \cdot (x'\sigma' | \rho_n | x'\sigma') dx dx' \\ &+ \sum_{\sigma\sigma'} \int [J^1(x, x') + J^2(x, x')P + J^3(x, x')Q + J^4(x, x')PQ] \\ &\quad (x\sigma | \rho_n | x\sigma) \cdot (x'\sigma' | \rho_p | x'\sigma') dx dx' \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int [G_p^1(x, x')(1 - PQ) + G_p^2(x, x')(P - Q) \\ &\quad + G_p^3(x, x')(Q - P) + G_p^4(x, x')(PQ - 1)] \\ &\quad (x\sigma | \rho_p | x\sigma) \cdot (x'\sigma' | \rho_p | x'\sigma') dx dx' \\ &= E_{\text{cin.}n} + E_{\text{cin.}p} + [E_{nn} + E_{np} + E_{pp}] \end{aligned} \right.$$

9. Correction due au mouvement du centre de gravité ^{(31), (34)}.

— Les axes auxquels sont rapportées les fonctions d'onde étant quelconques il peut y avoir un mouvement du centre de gravité, et comme nous cherchons l'énergie de liaison du noyau, il convient de retrancher de la valeur (34) de l'énergie. l'énergie cinétique du centre de gravité.

Si on désigne par P la quantité de mouvement du centre de

gravité et par M la masse du noyau, l'énergie cinétique a pour valeur en mécanique classique

$$\frac{1}{2M} P^2.$$

A cette expression correspond un opérateur qui permet de calculer la valeur moyenne de l'énergie cinétique du centre de gravité :

$$E_g = \sum_{\sigma} \int \Psi^* \cdot \frac{1}{2M} P^2 \Psi d\tau$$

avec :

$$\begin{aligned} P^2 &= \left[\sum_{i=1}^{n+p} p_i \right]^2 \\ &= \sum_{i=1}^{n+p} p_i^2 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{n+p} p_i \cdot p_j \end{aligned}$$

Les opérateurs p_i et p_j ont la signification habituelle, ce qui donne

$$\begin{aligned} (43) \quad P^2 &= \left[\sum_{i=1}^{n+p} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{n+p} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} + \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_j} + \frac{\partial^2}{\partial z_i \partial z_j} \right) \right] \\ &\times -\frac{h^2}{4\pi^2} = \sum_{i=1}^{n+p} G_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{n+p} G_{ij} \end{aligned}$$

L'opérateur $G_i = 2m_1 H_i^2 = 2m_2 H_i^2$ donne naissance aux termes

$$(44) \quad \frac{m_1}{M} \sum_{i=1}^m H_i^2 + \frac{m_2}{M} \sum_{i=1}^p H_i^2.$$

Si on néglige la différence entre la masse du neutron et celle du proton

$$\begin{aligned} m_1 &= m_2 = m \\ M &= Nm \\ N &= n + p \end{aligned}$$

cette correction a pour valeur

$$\frac{1}{N} E_{\text{cin.}}$$

D'autre part, si on pose

$$\frac{G_{ij}}{2M} = K_{ij}$$

cet opérateur agissant sur deux particules est analogue aux opérateurs $G_1(x_i, x_k)$, $J_1(x_i, x_k)$, et on obtient les termes

$$(45) \quad \begin{aligned} & \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \left[\left\{ \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \middle| K \right| \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} i \\ k \end{matrix} \middle| K \right| \begin{matrix} k \\ i \end{matrix} \right\} \Big] \\ & + 2 \sum_{m=1}^n \sum_{T=1}^p \left\{ \begin{matrix} T \\ m \end{matrix} \middle| K \right| \begin{matrix} T \\ m \end{matrix} \right\} \\ & + \sum_{M=1}^p \sum_{T=1}^p \left[\left\{ \begin{matrix} T \\ M \end{matrix} \middle| K \right| \begin{matrix} T \\ M \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} T \\ M \end{matrix} \middle| K \right| \begin{matrix} M \\ T \end{matrix} \right\} \Big] \end{aligned}$$

Pour expliciter ces formules il faudra se souvenir que l'opérateur K a en définitive la valeur suivante :

$$K = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \left(\frac{\partial^2}{\partial x \cdot \partial x'} + \frac{\partial^2}{\partial y \cdot \partial y'} + \frac{\partial^2}{\partial z \cdot \partial z'} \right).$$

Nous avons vu que l'énergie E satisfait à la relation (35)

$$E = \sum_{\sigma, \dots} \int \Psi^* H \Psi d\tau$$

Pour que cette relation subsiste quand on effectue la correction pour le mouvement du centre de gravité, il suffit de retrancher l'opérateur $\frac{1}{2M} P^2$ de l'Hamiltonien (1)

Or :

$$\frac{1}{2M} P^2 = \frac{m_1}{M} \sum_{i=1}^n H_i^2 + \frac{m_2}{M} \sum_{i=1}^p H_i^2 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{n+p} K_{ij}.$$

Le dernier terme s'écrit également :

$$2 \sum_{i > j=1}^n K_{ij} + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=n+1}^{n+p} K_{ij} + 2 \sum_{i > j=n+1}^{n+p} K_{ij}.$$

L'Hamiltonien du problème devient donc :

$$\begin{aligned}
 (46) \quad H = & -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_1} \left(1 - \frac{m_1}{M}\right) \sum_{i=1}^n \Delta_i - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m^2} \left(1 - \frac{m^2}{M}\right) \sum_{i=n+1}^{n+p} \Delta_i \\
 & + \sum_{i > k=1}^n [G_n(r_{ik}) - 2K_{ik} + G_n^2(r_{ik})P_{ik}^x + G_n^3(r_{ik})P_{ik}^y + G_n^4(r_{ik})P_{ik}^{xy}] \\
 & + \sum_{i < k=n+1}^{n+p} [G_p^1(r_{ik}) - 2K_{ik} + G_p^2(r_{ik})P_{ik}^x + G_p^3(r_{ik})P_{ik}^y + G_p^4(r_{ik})P_{ik}^{xy}] \\
 & + \sum_{i=1}^n \sum_{k=n+1}^{n+p} [J^1(r_{ik}) - 2K_{ik} + J^2(r_{ik})P_{ik}^x + J^3(r_{ik})P_{ik}^y + J^4(r_{ik})P_{ik}^{xy}].
 \end{aligned}$$

Si on était parti de cet Hamiltonien (46) on aurait trouvé la valeur de l'énergie corrigée du mouvement du centre de gravité, mais les équations (40) et (41) auraient été compliquées. Il faudrait remplacer

$$H^1 \text{ par } \left(1 - \frac{m_1}{M}\right) H^1$$

$$H^2 \text{ par } \left(1 - \frac{m_2}{M}\right) H^2$$

$$G_n^1 \text{ par } G_n^1 - 2K_n$$

$$G_p^1 \text{ par } G_p^1 - 2K_p$$

$$J_n^1 \text{ par } J_n^1 - 2K_n$$

$$J_p^1 \text{ par } J_p^1 - 2K_p.$$

Les opérateurs K_n et K_p ayant les significations suivantes

$$K_n \psi(x, \sigma) = \sum_{\sigma'} \int \sum_{m=1}^n \psi_m^*(x', \sigma') K(x, x') \cdot \psi_m(x', \sigma') \cdot \psi(x, \sigma) dx'$$

$$K_p \cdot \psi(x, \sigma) = \sum_{\sigma'} \int \sum_{M=1}^p \psi_M^*(x', \sigma') \cdot K(x, x') \cdot \psi_M(x', \sigma') \cdot \psi(x, \sigma) dx'$$

$$\begin{aligned}
 = & -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \sum_{M=1}^p \cdot \sum_{\sigma'} \iiint \psi_M^*(x', y, z', \sigma') \cdot \left[\frac{\partial \psi_M}{\partial x'} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{\partial \psi_M}{\partial y'} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial y} + \frac{\partial \psi_M}{\partial z'} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial z} \right] \\
 & dx' dy' dz'.
 \end{aligned}$$

On voit que les équations que nous allons obtenir, quoique formellement aussi simples que (40) et (41), sont en réalité beaucoup plus compliquées car l'opérateur différentiel ne se réduit pas à un simple Laplacien comme H^1 ou H^2 , mais il comprend de plus

des dérivées du premier ordre figurant dans les opérateurs intégraux de l'équation. Pour cette raison nous conserverons les équations (40) et (41) comme les équations du champ self-consistent, tout en considérant l'expression (46) comme étant l'Hamiltonien réel du problème.

Par conséquent les fonctions ψ_i et ψ_M déterminées par (40) et (41) ne sont pas celles qui introduites dans (15) et (16) donnent la solution la plus approchée. Pour obtenir des fonctions meilleures que ψ_i et ψ_M il faudrait intégrer des équations telles que (40) et (41) mais corrigées du mouvement du centre de gravité. Nous venons de voir que ces équations modifiées sont beaucoup plus compliquées que les équations primitives. Aussi nous contenterons-nous d'un moyen terme en faisant dans (40) et (41) la seule correction qui n'altère pas le caractère de ces équations :

le remplacement de H^1 par $\left(1 - \frac{m_1}{M}\right) H^1$ et celui de H^2 par $\left(1 - \frac{m_2}{M}\right) H^2$.

Avec l'Hamiltonien (46) l'énergie E donnée par (42) et corrigée de (44) et (45) satisfera toujours à la relation (35).

10. Perfectionnement des résultats au moyen d'un calcul de perturbations ⁽¹⁷⁾. — Suivant la méthode de Moller et Plesset ⁽¹⁷⁾ nous considérerons la fonction d'onde approximative (14), (15), (16) comme étant la solution exacte d'un problème dont nous désignerons l'hamiltonien par $\mathcal{H}$. Nous appliquerons à cet hamiltonien une perturbation ayant pour valeur la différence entre l'hamiltonien exact H de notre problème nucléaire défini en (46) et l'hamiltonien $\mathcal{H}$ de la solution approchée (14).

L'hamiltonien $\mathcal{H}$ a pour valeur une expression de la forme

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^n \mathcal{H}_i^1 + \sum_{i=n+1}^{n+p} \mathcal{H}_i^2 + C$$

dans laquelle $\mathcal{H}^1$ n'est autre que l'opérateur de gauche de l'équation (40) et $\mathcal{H}^2$ celui de l'équation (41). Les indices signifient que ces opérateurs agissent seulement sur les fonctions ψ des variables x_i, σ_i , de la $i^{\text{ème}}$ particule. Dans tous ces calculs nous considérons un état bien défini du noyau, caractérisé par les n fonctions ψ_i et les p fonctions ψ_M ainsi que par la valeur E de

l'énergie qu'on en déduit au moyen de (42), (59 bis) et (60). Cet état sera l'état fondamental si les n fonctions ψ_i d'une part et les p fonctions $\psi_{\mathbf{K}}$ d'autre part sont respectivement les n premières fonctions propres de l'opérateur $\mathcal{H}_1^1$ et les p premières fonctions propres de l'opérateur $\mathcal{H}_2^2$. Ce sera un état excité dans le cas contraire, Mais dans tous les cas le calcul de perturbation a pour but de perfectionner les résultats relatifs à un état bien déterminé du noyau caractérisé par les n fonctions ψ_i les p fonctions $\psi_{\mathbf{K}}$ ainsi que par l'énergie E et les opérateurs $\mathcal{H}_1^1$ et $\mathcal{H}_2^2$ formés avec ces fonctions. C'est une constante ajustée de telle sorte que la première valeur propre de l'opérateur $\mathcal{H}$ soit égale à l'énergie E définie en (42) et diminuée de (44) et (45). Or cette première valeur propre a pour expression

$$\eta = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_{n+p}} \int \Psi^* \left[\sum_{i=1}^n \mathcal{H}_i^1 + \sum_{i=n+1}^{n+p} \mathcal{H}_i^2 \right] \Psi d\tau + C.$$

Comme l'opérateur entre crochets se décompose en une somme d'opérateurs n'agissant à la fois que sur une seule particule, on trouve facilement, en répétant le raisonnement qui nous a conduit aux expressions (21), que

$$\begin{aligned} \eta &= \sum_{\sigma} \int \left\{ \sum_{i=1}^n \psi_i^*(x, \sigma) \cdot \mathcal{H}_i^1 \psi_i(x, \sigma) dx + \sum_{\mathbf{K}=1}^p \psi_{\mathbf{K}}^*(x, \sigma) \cdot \mathcal{H}_{\mathbf{K}}^2 \psi_{\mathbf{K}}(x, \sigma) \right\} dx + C \\ &= \sum_{i=1}^n \lambda_i + \sum_{\mathbf{K}=1}^p \lambda_{\mathbf{K}} + C. \end{aligned}$$

Comme nous voulons que

$$\eta = E$$

on trouve

$$C = E - \sum_{i=1}^n \lambda_i - \sum_{\mathbf{K}=1}^p \lambda_{\mathbf{K}}.$$

Nous appliquerons la méthode de Schrödinger car nous supposons que la perturbation est petite. Nous supposerons qu'il n'y a pas de dégénérescence.

Dans ces conditions à chaque solution approchée Ψ correspond une solution exacte Φ qui en est voisine, et il en est de même pour les valeurs propres approchées E et exactes ϵ .

On peut donc développer Φ et ε en série de la façon suivante

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi = \Psi + \lambda \Phi_1 + \lambda^2 \Phi_2 + \dots \\ \varepsilon = E + \lambda \varepsilon_1 + \lambda^2 \varepsilon_2 + \dots \end{array} \right.$$

En introduisant ces développements dans l'équation

$$(\mathcal{H} + \lambda \mathcal{F})\Phi = \varepsilon \Phi \quad \text{avec} \quad \mathcal{F} = \mathcal{H} - \mathcal{H}_0$$

et en identifiant les coefficients des mêmes puissances de λ on obtient :

$$(48) \quad \mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

$$(49) \quad (\mathcal{H} - E)\Phi_1 = (\varepsilon_1 - \mathcal{F})\Psi.$$

$$(50) \quad (\mathcal{H} - E)\Phi_2 = \varepsilon_2\Psi + (\varepsilon_1 - \mathcal{F})\Phi_1.$$

L'équation (48) est identiquement satisfaite.

On démontre que l'équation (49) n'a de solutions non nulles que si le membre de droite est orthogonal aux fonctions propres de l'opérateur de gauche égalé à zéro. Or l'opérateur $\mathcal{H}-E$ n'a pas d'autre fonction propre que Ψ , donc

$$\sum_{\sigma_1 \dots \sigma_{n+p}} \int \Psi^* (\varepsilon_1 - \mathcal{F}) \Psi d\tau = 0$$

$$(51) \quad \varepsilon_1 = \sum_{\sigma, \dots} \int \Psi^* \mathcal{F} \Psi d\tau = 0,$$

car, d'une part

$$\mathcal{F} = \mathcal{H} - \mathcal{H}_0$$

et

$$\sum_{\sigma, \dots} \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\tau = E,$$

et d'autre part nous avons choisi l'hamiltonien $\mathcal{H}$ de telle sorte que sa première valeur propre soit

$$\sum_{\sigma, \dots} \int \Psi^* \mathcal{H}_0 \Psi d\tau = E.$$

Ainsi, la correction du premier ordre de l'énergie est nulle, mais cela ne prouve nullement que l'approximation réalisée soit bonne ; cela est dû uniquement à la façon dont nous avons choisi $\mathcal{H}$. On obtient de même à partir de (50) et en utilisant (51) :

$$\varepsilon_2 = \sum_{\sigma, \dots} \int \Psi^* \mathcal{F} \Phi_1 d\tau.$$

Considérons maintenant la suite $\Psi_0, \Psi_1, \dots$ des fonctions propres de l'opérateur $\mathcal{H}$.

Elles sont reliées aux valeurs propres correspondantes par les relations

$$(52) \quad \mathcal{H}\Psi_i = E_i\Psi_i.$$

Les valeurs de l'indice i sont choisies de telle sorte que la valeur zéro corresponde à la première approximation Ψ de la fonction d'onde, et à la valeur E de l'énergie considérée jusqu'à présent.

Les fonctions Ψ_i formant par hypothèse une suite complète de fonctions orthogonales, on peut développer Φ_1 et Φ_2 suivant ces fonctions

$$(53) \quad \begin{aligned} \Phi_1 &= \sum_i a_i^1 \Psi_i \\ \Phi_2 &= \sum_i a_i^2 \Psi_i. \end{aligned}$$

En portant (53) dans (49) et en tenant compte de (52) on trouve

$$\sum_i a_i^1 (E_i - E_0) \Psi_i = - \mathcal{F}\Psi_0,$$

d'où

$$(54) \quad \left\{ \begin{aligned} a_i^1 &= \frac{\sum_{\sigma, \dots} \int \Psi_i^* \mathcal{F}\Psi_0 d\tau}{E_0 - E_i} \quad \text{pour } i \neq 0. \\ a_0^1 &= 0. \end{aligned} \right.$$

En tenant compte des expressions (53) et (54) la correction ε_2 , de l'énergie au deuxième ordre s'écrit :

$$(55) \quad \varepsilon_2 = \sum_{i \neq 0} \frac{1}{E_0 - E_i} \sum_{\sigma, \dots} \int \Psi_i^* \mathcal{F}\Psi_0 d\tau \times \sum_{\sigma', \dots} \int \Psi_0^* \mathcal{F}\Psi_i d\tau'.$$

Pour expliciter les calculs il faut définir comment nous formons la suite des fonctions Ψ_i à partir des fonctions propres des opérateurs $\mathcal{H}_1$ et $\mathcal{H}_2$. Remarquons, ⁽¹⁷⁾, qu'en plus des n fonctions ψ_α qui entrent dans le déterminant Ψ_1 , il existe une suite infinie de fonctions propres φ_α de l'opérateur $\mathcal{H}^1$ et il en est de même pour les p fonctions ψ_c qui entrent dans le déterminant Ψ_2 et auxquelles il faut adjoindre une suite illimitée φ_r de fonctions propres de l'opérateur $\mathcal{H}^2$.

Les opérateurs $\mathcal{H}^1$ et $\mathcal{H}^2$ sont construits un fois pour toute avec les fonctions ψ_i et ψ_m et les fonctions φ sont précisément celles de leurs fonctions propres qui n'entrent pas dans leur définition.

Pour obtenir toutes les fonctions Ψ_i , il suffira de remplacer dans (15) certaines fonctions ψ_a par des fonctions φ_a , et de même dans (16) certaines fonctions ψ_c par des fonctions φ_Γ .

Une telle fonction sera désignée par

$$\Psi_{a, \dots; \alpha, \dots}^{c, \dots; \Gamma, \dots}$$

Les indices a peuvent prendre toutes les valeurs de 1 à n , les indices c de 1 à p , et les indices α et Γ , de 1 à l'infini.

Avec ces notations les éléments de matrice qui entrent dans (54) et (55) s'écrivent

$$\sum_{\sigma, \dots} \int \Psi_{ab; \alpha\beta}^* \Psi_{ab; \alpha\beta}^{CD; \Gamma\Delta} \mathcal{P} \Psi_0 d\tau$$

car l'opérateur $\mathcal{P}$ se décomposant en une somme de termes qui agissent au plus sur deux variables à la fois, toutes les fonctions Ψ_i qui se déduisent de Ψ_0 par l'échange de plus de deux fonctions ψ donnent une contribution nulle à cause de l'orthogonalité des fonctions ψ .

En définitive la correction du second ordre à l'énergie s'écrit :

$$\begin{aligned} \epsilon_2 = \sum_{\substack{ba\,CD \\ \alpha\beta\,\Gamma\Delta}} \cdot \frac{1}{\left(\begin{array}{c} -\lambda_\alpha - \lambda_\beta - \lambda_\Gamma - \lambda_\Delta \\ \lambda_a + \lambda_b + \lambda_c + \lambda_d \end{array} \right)} \sum_{\sigma, \dots} \int \Psi_{ab; \alpha\beta}^* \Psi_{ab; \alpha\beta}^{CD; \Gamma\Delta} \mathcal{P} \Psi_0 d\tau \\ \times \sum_{\sigma, \dots} \int \Psi_0^* \mathcal{P} \Psi_{ab; \alpha\beta}^{CD; \Gamma\Delta} d\tau' \end{aligned}$$

en posant :

$$\begin{aligned} \lambda_\alpha &= \sum_{\sigma} \int \varphi_\alpha^* \mathcal{H}^1 \varphi_\alpha d\tau \\ \lambda_\Gamma &= \sum_{\sigma} \int \varphi_\Gamma^* \mathcal{H}^2 \varphi_\Gamma d\tau \end{aligned}$$

et en tenant compte de (47).

11. Décomposition de chaque onde individuelle en un produit d'une onde d'espace par une onde de spin^{(15), (19)}. — Le spin, ne figurant pas explicitement dans l'hamiltonien, nous pouvons sé-

parer dans chaque fonction d'onde individuelle, une fonction de spin et une fonction d'espace

$$\psi_i(x, \sigma) = \varphi_i(x) \times \alpha_k(\sigma)$$

Le nombre quantique de spin k n'est susceptible de prendre que deux valeurs $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ et nous désignerons les fonctions d'onde correspondantes par les notations

$$\alpha_+(\sigma) \quad \text{et} \quad \alpha_-(\sigma).$$

La variable de spin σ ne peut prendre aussi que les deux valeurs $\pm \frac{1}{2}$.

Les conditions d'orthogonalité et de normalisation se scindent en deux groupes de relations

$$\int \varphi_i^*(x) \cdot \varphi_k(x) dx = \delta_{ik}$$

$$\sum_{\sigma} \alpha_i^*(\sigma) \cdot \alpha_k(\sigma) = \delta_{ik}.$$

Nous supposons tout d'abord les fonctions ψ_i rangées dans un ordre tel que pour :

$$\begin{array}{ll} 0 < i \leq n_1 & \alpha_k(\sigma) = \alpha_+(\sigma) \\ n_1 < i \leq n & \alpha_k(\sigma) = \alpha_-(\sigma) \\ 0 < K \leq p_1 & \alpha_I(\rho) = \alpha_+(\sigma) \\ p_1 < K \leq p & \alpha_I(\sigma) = \alpha_-(\sigma) \end{array}$$

Cherchons comment s'exprime, avec ces nouvelles hypothèses, l'énergie (34).

Les termes d'énergie cinétique ne changent pas de forme, car :

$$\begin{aligned} H^1_{kk} &= \sum_{\sigma} \int \psi_k^*(x, \sigma) \cdot H^1 \cdot \psi_k(x, \sigma) dx \\ &= \sum_{\sigma} \alpha_k^*(\sigma) \cdot \alpha_k(\sigma) \cdot \int \varphi_k^*(x) \cdot H^1 \varphi_k(x) dx \end{aligned}$$

et comme nous allons faire sortir la variable de spin de toutes nos écritures nous pouvons transposer toutes les notations introduites jusqu'à présent et les appliquer à des fonctions d'onde ne contenant que les coordonnées d'espace.

Nous posons donc

$$(56) \left\{ \begin{array}{l} H^1_{kk} = \int \varphi_k^*(x) \cdot H^1 \varphi_k(x) dx \\ (ik | G^1 | lm) = \int \varphi_i^*(x) \cdot \varphi_k^*(x') \cdot G^1(x, x') \varphi_l(x) \cdot \varphi_m(x') dx \cdot dx' \\ \sum_{i=1}^{n_1} \varphi_i^*(x) \cdot \varphi_i(x') = (x | \rho_{n1} | x') \\ \sum_{i=n_1+1}^n \varphi_i^*(x) \cdot \varphi_i(x') = (x | \rho_{n2} | x') \quad \text{avec} \quad n_2 = n - n_1 \\ \sum_{K=1}^{p_1} \varphi_K^*(x) \cdot \varphi_K(x') = (x | \rho_{p1} | x') \\ \sum_{K=p_1+1}^p \varphi_K^*(x) \cdot \varphi_K(x') = (x | \rho_{p2} | x') \quad \text{avec:} \quad p_2 = p - p_1 \end{array} \right.$$

Calculons maintenant par exemple un terme d'énergie potentielle

$$\sum_{m=1}^n \sum_{T=1}^p \left\{ \begin{array}{c} T \\ m \end{array} \middle| J^3 \right| \begin{array}{c} T \\ m \end{array} \right\}$$

Développons ce terme

$$\sum_{m=1}^n \sum_{T=1}^p \cdot \sum_{\sigma, \sigma'} \int \psi_T^*(x, \sigma) \cdot \psi_m(x', \sigma') \cdot J^3(x, x') \psi_T(x, \sigma') \cdot \psi_m(x', \sigma) dx dx'$$

Calculons à part les sommations sur les fonctions de spin

$$\begin{aligned} & \sum_{m=1}^n \sum_{T=1}^p \sum_{\sigma} \alpha_T^*(\sigma) \cdot \alpha_m(\sigma) \cdot \sum_{\sigma'} \alpha_m^*(\sigma') \cdot \alpha_T(\sigma') \\ &= \sum_{m=1}^{n_1} \sum_{T=1}^{p_1} \cdot \sum_{\sigma} \alpha^*(\sigma) \cdot \alpha(\sigma) \cdot \sum_{\sigma'} \alpha^*(\sigma') \cdot \alpha(\sigma') \\ &+ \sum_{m=1}^n \sum_{T=p_1+1}^p \sum_{\sigma} \alpha^*(\sigma) \cdot \alpha(\sigma) \cdot \sum_{\sigma'} \alpha^*(\sigma') \cdot \alpha(\sigma') \\ &+ \sum_{m=n_1+1}^n \sum_{T=1}^p \sum_{\sigma} \alpha^*(\sigma) \cdot \alpha(\sigma) \cdot \sum_{\sigma'} \alpha^*(\sigma') \cdot \alpha(\sigma') \\ &+ \sum_{m=n_1+1}^n \sum_{T=p_1+1}^p \sum_{\sigma} \alpha^*(\sigma) \cdot \alpha(\sigma) \cdot \sum_{\sigma'} \alpha^*(\sigma') \cdot \alpha(\sigma'). \end{aligned}$$

A cause de l'orthogonalité des fonctions α les seules contributions non nulles sont celles relatives aux sommations

$$\sum_{m=1}^{n_1} \cdot \sum_{T=1}^{p_1} \quad \text{et} \quad \sum_{m=n_1+1}^n \cdot \sum_{T=p_1+1}^p$$

On obtient donc le résultat

$$\begin{aligned} & \left(\sum_{m=1}^{n_1} \sum_{T=1}^{p_1} + \sum_{m=n_1+1}^n \sum_{T=p_1+1}^p \right) \int \varphi_T^*(x) \cdot \varphi_T(x) \cdot \varphi_m^*(x') \cdot \varphi_m(x') \\ & \quad J^3(x, x') \cdot dx dx' \\ &= \int (x | \rho_{p_1} | x) \cdot (x' | \rho_{n_1} | x') \cdot J^3(x, x') \cdot dx \cdot dx' \\ &+ \int (x | \rho_{p_2} | x) \cdot (x' | \rho_{n_2} | x') \cdot J^3(x, x') \cdot dx \cdot dx'. \end{aligned}$$

Les autres termes se calculent aussi facilement et on obtient l'expression définitive de l'énergie

$$\begin{aligned} (57) \quad E &= \sum_{k=1}^n H^1_{kk} + \sum_{K=1}^p H^2_{KK} \\ &+ \frac{1}{2} \int (x | \rho_n | x) \cdot (x' | \rho_n | x') \cdot [G_n^1(x, x') - G_n^4(x, x')] dx dx' \\ &+ \frac{1}{2} \int | (x | \rho_n | x') |^2 \cdot [G_n^2(x, x') - G_n^3(x, x')] dx \cdot dx' \\ &+ \frac{1}{2} \int (x | \rho_{n_1} | x) \cdot (x' | \rho_{n_1} | x') [G_n^3(x, x') - G_n^2(x, x')] dx \cdot dx' \\ &+ \frac{1}{2} \int (x | \rho_{n_2} | x) \cdot (x' | \rho_{n_2} | x') [G_n^3(x, x') - G_n^2(x, x')] dx dx' \\ &+ \frac{1}{2} \int | (x | \rho_{n_1} | x') |^2 [G_n^4(x, x') - G_n^1(x, x')] dx \cdot dx' \\ &+ \frac{1}{2} \int | (x | \rho_{n_2} | x') |^2 [G_n^4(x, x') - G_n^1(x, x')] dx dx' \\ &+ \int (x | \rho_p | x) \cdot (x' | \rho_n | x') \cdot J^1(x, x') dx dx' \\ &+ \int (x | \rho_p | x') \cdot (x' | \rho_n | x) \cdot J^2(x, x') dx dx' \\ &+ \int (x | \rho_{p_1} | x) \cdot (x' | \rho_{n_1} | x') \cdot J^3(x, x') \cdot dx dx' \\ &+ \int (x | \rho_{p_2} | x) \cdot (x' | \rho_{n_2} | x') \cdot J^3(x, x') \cdot dx dx' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(57, \text{ suite}) \quad & + \int (x | \rho_{p_1} | x') \cdot (x' | \rho_{n_1} | x) \cdot J^4(x, x') dx dx' \\
& + \int (x | \rho_{p_2} | x') \cdot (x' | \rho_{n_2} | x) \cdot J^4(x, x') dx dx' \\
& + \text{termes d'énergie potentielle correspondant à } G_p^1, \dots, G_p^4.
\end{aligned}$$

Pour obtenir l'énergie de liaison du noyau nous devons retrancher de l'énergie totale (57), l'énergie cinétique moyenne du centre de gravité.

Avec les nouvelles hypothèses sur les fonctions de spin, cette énergie moyenne a pour valeur :

$$\begin{aligned}
& \frac{m_1}{M} \sum_{i=1}^n H_{ii}^1 + \frac{m_2}{M} \sum_{i=1}^p H_{ii}^2 \\
& + \left(\sum_{i=1}^{n_1} \sum_{k=1}^{n_1} + \sum_{i=n_1+1}^{n_1+n_2} \sum_{k=n_1+1}^{n_1+n_2} \right) [(ik | K | ik) - (ik | K | ki)] \\
& + 2 \sum_{i=1}^{n_1} \sum_{k=n_1+1}^{n_1+n_2} (ik | K | ik) \\
& + 2 \sum_{m=1}^n \sum_{T=1}^p (Tm | K | Tm) \\
& + \left(\sum_{M=1}^{p_1} \sum_{T=1}^{p_1} + \sum_{M=p_1+1}^{p_1+p_2} \sum_{T=p_1+1}^{p_1+p_2} \right) [(TM | K | TM) + (TM | K | MT)] \\
& + 2 \sum_{M=1}^{p_1} \sum_{T=p_1+1}^{p_1+p_2} (TM | K | TM).
\end{aligned}$$

L'opérateur K a pour expression

$$-\frac{k^2}{8\pi^2 M} \left(\frac{\partial^2}{\partial x \cdot \partial x'} + \frac{\partial^2}{\partial y \cdot \partial y'} + \frac{\partial^2}{\partial z \partial z'} \right)$$

Nous remarquerons que cet opérateur agit toujours sur le produit d'une fonction de x, y, z , par une fonction de x', y', z' .

Or :

$$\frac{\partial^2}{\partial x \cdot \partial x'} \cdot \varphi_i(x, y, z) \cdot \varphi_k(x' y' z') = \frac{\partial \varphi_i}{\partial x} \cdot \frac{\partial \varphi_k}{\partial x'}$$

On peut donc le mettre sous la forme

$$K = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \left(\frac{\partial}{\partial x} \times \frac{\partial}{\partial x'} + \frac{\partial}{\partial y} \times \frac{\partial}{\partial y'} + \frac{\partial}{\partial z} \times \frac{\partial}{\partial z'} \right)$$

Nous savons que tous les noyaux connus à partir de l'Hélium satisfont à la relation

$$p \leq n$$

Pour permettre le développement des calculs nous ajouterons :

$$p_1 \leq p_2 \leq n_1 \leq n_2$$

On peut faire d'autres hypothèses sur la grandeur relative des nombres p_1 , p_2 , n_1 , n_2 , mais cela ne change rien à la façon de conduire les calculs.

Comme le principe de Pauli nous permet d'attribuer la même fonction d'onde spatiale à deux particules de même nature mais de spin différent, nous poserons

$$\varphi_i(x) \equiv \varphi_{i+n_1}(x),$$

et les densités mixtes auront pour expression

$$(58) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{n_2} \varphi_i^*(x) \cdot \varphi_i(x') = (x | \rho_{n_2} | x') \\ \sum_{K=1}^{p_2} \varphi_K^*(x) \cdot \varphi_K(x') = (x | \rho_{p_2} | x'). \end{array} \right.$$

D'autre part comme les fonctions de spin sont supposées données, les variations ne doivent porter que sur les fonctions d'onde spatiales, et par conséquent

$$\delta \psi_i(x, \sigma) = \alpha_i(\sigma) \times \delta \varphi_i(x).$$

Par conséquent lorsqu'on considère le coefficient d'une variation pour chercher une équation d'onde, il faut comprendre dans ce coefficient la fonction $\alpha(\sigma)$ et effectuer la sommation sur les deux valeurs de σ .

Considérons par exemple une valeur de l'indice i comprise entre

0 et n_1 : la fonction de spin correspondante à la valeur α (σ), et le coefficient de la variation $\delta\varphi_i(x)$ s'écrit, d'après (36)

$$\begin{aligned}
 & H^1\varphi_i(x) \\
 & + \int (x' | \rho_n | x') \cdot [G_n^1(x, x') - G_n^4(x, x')] \cdot \varphi_i(x) dx' \\
 & + \int (x' | \rho_n | x) \cdot [G_n^2(x, x') - G_n^3(x, x')] \cdot \varphi_i(x') dx' \\
 & + \int (x' | \rho_{n_1} | x') \cdot [G_n^3(x, x') - G_n^2(x, x')] \cdot \varphi_i(x) dx' \\
 & + \int (x' | \rho_{n_1} | x) \cdot [G_n^4(x, x') - G_n^1(x, x')] \cdot \varphi_i(x') dx' \\
 & + \int (x' | \rho_p | x') \cdot J^1(x, x') \cdot \varphi_i(x) dx' \\
 & + \int (x' | \rho_p | x) \cdot J^2(x, x') \cdot \varphi_i(x') dx' \\
 & + \int (x' | \rho_{p_1} | x') \cdot J^3(x, x') \cdot \varphi_i(x) dx' \\
 & + \int (x' | \rho_{p_1} | x) \cdot J^4(x, x') \cdot \varphi_i(x') dx' \\
 & - \sum_{k=1}^{n_1} \lambda_{ki} \varphi_i(x). \\
 & + \text{termes relatifs aux protons.}
 \end{aligned}$$

Or, à toute valeur de i comprise entre 0 et n_1 correspond deux fois la même fonction d'onde :

$$\varphi_i(x) \quad \text{et} \quad \varphi_{i+n_1}(x) \equiv \varphi_i(x).$$

Il s'ensuit que l'on ne doit pas annuler séparément les coefficients de

$$\delta\varphi_i^*(x) \quad \text{et} \quad \delta\varphi_{i+n_1}^*(x),$$

puisque ces variations, étant identiques, ne sont pas indépendantes. On doit annuler la somme de leurs coefficients.

On peut pousser la simplification plus loin et admettre que les fonctions d'onde spatiales des protons et des neutrons sont les

mêmes. Avec cette hypothèse les équations prennent la forme :

$$\begin{aligned}
 (59) \quad & (a_i H^1 + b_i H^2) \varphi_i(x) \\
 & + \int c_i \left(\sum_{k=1}^{n_1} + \sum_{k=1}^{n_2} \right) \left\{ \begin{array}{l} \varphi_k^*(x') \cdot \varphi_k(x') \cdot (G_n^1 - G_n^4) \cdot \varphi_i(x) \\ + \varphi_k^*(x') \cdot \varphi_k(x) \cdot (G_n^2 - G_n^3) \cdot \varphi_i(x') \end{array} \right\} dx' \\
 & - \int \left(d_i \sum_{k=1}^{n_1} + e_i \sum_{k=1}^{n_2} \right) \left\{ \begin{array}{l} \varphi_k^*(x') \cdot \varphi_k(x) \cdot (G_n^1 - G_n^4) \cdot \varphi_i(x') \\ + \varphi_k^*(x') \cdot \varphi_k(x') \cdot (G_n^2 - G_n^3) \cdot \varphi_i(x) \end{array} \right\} dx' \\
 & + \int f_i \left(\sum_{k=1}^{p_1} + \sum_{k=1}^{p_2} \right) + g_i \left(\sum_{k=1}^{n_1} + \sum_{k=1}^{n_2} \right) \\
 & \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi_k^*(x') \cdot \varphi_k(x') \cdot J^1(x, x') \cdot \varphi_i(x) \\ + \varphi_k^*(x') \cdot \varphi_k(x) \cdot J^2(x, x') \cdot \varphi_i(x') \end{array} \right\} dx' \\
 & + \int \left(h_i \sum_{k=1}^{p_1} + j_i \sum_{k=1}^{p_2} + k_i \sum_{k=1}^{n_1} + l_i \sum_{k=1}^{n_2} \right) \\
 & \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi_k^*(x') \cdot \varphi_k(x') \cdot J^3(x, x') \cdot \varphi_i(x) \\ + \varphi_k^*(x') \cdot \varphi_k(x) \cdot J^4(x, x') \cdot \varphi_i(x') \end{array} \right\} dx' \\
 & + \int m_i \left(\sum_{k=1}^{p_1} + \sum_{k=1}^{p_2} \right) \left\{ \begin{array}{l} \varphi_k^*(x') \cdot \varphi_k(x') \cdot (G_p^1 - G_p^4) \cdot \varphi_i(x) \\ + \varphi_k^*(x') \cdot \varphi_k(x) \cdot (G_p^2 - G_p^3) \cdot \varphi_i(x') \end{array} \right\} dx' \\
 & - \int \left(n_i \sum_{k=1}^{p_1} + o_i \sum_{k=1}^{p_2} \right) \left\{ \begin{array}{l} \varphi_k^*(x') \cdot \varphi_k(x) \cdot (G_p^1 - G_p^4) \cdot \varphi_i(x') \\ + \varphi_k^*(x') \cdot \varphi_k(x') \cdot (G_p^2 - G_p^3) \cdot \varphi_i(x) \end{array} \right\} dx' \\
 & - \sum_{k=1}^{n_2} \lambda_{k i} \varphi_k(x) = 0,
 \end{aligned}$$

dans laquelle les coefficients ont les valeurs suivantes :

i	0	p_1	p_2	n_1	n_2
$a_i \dots$	2	2	2	2	1
$b_i \dots$	2	1	0	0	0
$c_i \dots$	2	2	2	2	1
$d_i \dots$	1	1	1	1	1
$e_i \dots$	1	1	1	1	0
$f_i \dots$	2	2	2	2	1
$g_i \dots$	2	1	0	0	0
$h_i \dots$	1	1	1	1	1
$j_i \dots$	1	1	1	1	0
$k_i \dots$	1	1	0	0	0
$l_i \dots$	1	0	0	0	0
$m_i \dots$	2	1	0	0	0
$n_i \dots$	1	1	0	0	0
$o_i \dots$	1	0	0	0	0

On peut classer les opérateurs intégraux qui figurent dans ces équations en deux catégories : ceux dans lesquels la fonction φ_i portant sur la variable x reste sous le signe d'intégration, et ceux dans lesquels la fonction φ_i portant sur la variable : x sort du signe d'intégration.

Les premiers opérateurs peuvent se mettre sous la forme abrégée

$$\sum_k Q_{ik}(x) \cdot \varphi_k(x).$$

Nous excepterons de cette somme le terme correspondant à $k = i$, et nous le joindrons à la deuxième catégorie d'intégrales. Nous désignerons l'ensemble de cette deuxième catégorie par

$$Q_{ii}(x) \cdot \varphi_i(x).$$

Pour rappeler que dans les sommations sur les valeurs de k la valeur $k = i$ est exceptée, nous accentuerons le signe Σ . Nous ferons de même pour les λ_{ik} .

Posons encore

$$a_i H^1 + b_i H^2 = c_i \Delta.$$

les équations des fonctions d'onde ont donc la forme

$$(60) \quad c_i \Delta \varphi_i(x) + Q_{ii}(x) \cdot \varphi_i(x) - \lambda_{ii} \varphi_i(x) = \sum_k' \lambda_{ik} \varphi_k(x) - \sum_k' Q_{ik}(x) \cdot \varphi_k(x).$$

12. Equations des fonctions d'onde satisfaisant à la répartition angulaire en fonctions sphériques ⁽⁴⁾ et correction pour l'énergie cinétique du centre de gravité dans ce cas. — Considérons par exemple un noyau caractérisé par 5 fonctions d'ondes spatiales.

La variation que nous devons annuler a la forme

$$(61) \quad \int \delta \varphi_1^*(x) A_1 dx + \int \delta \varphi_2^*(x) A_2 dx \\ + \int \delta \varphi_3^*(x) \cdot A_3 dx + \int \delta \varphi_4^*(x) \cdot A_4 dx \\ + \int \delta \varphi_5^*(x) A_5 dx.$$

Dans cette expression A_i représente le premier membre de l'équation qui se déduit de (60) en faisant tout passer dans ce premier membre, soit :

$$A_i = c_i \Delta \varphi_i(x) + Q_{ii}(x) \varphi_i(x) - \lambda_{ii} \varphi_i(x) \\ - \sum_k' \lambda_{ik} \varphi_k(x) + \sum_k' Q_{ik}(x) \varphi_k(x).$$

Nous supposons que chaque fonction $\psi(x) = \varphi(r, \theta, \varphi)$ est le

produit d'une fonction inconnue du rayon par une fonction sphérique $Y(\theta, \varphi)$.

$$(62) \quad \varphi_i(r, \theta, \varphi) = g_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) = g_i(r) \cdot Y_p(\theta, \varphi)$$

en désignant selon la notation habituelle par n le nombre quantique total, par l le nombre quantique radial et par m le nombre quantique magnétique.

La correspondance entre les valeurs des indices est indiquée dans le tableau ci-dessous :

i	n	l	m	p	j
1	1	0	0	1	1
2	2	0	0	1	2
3	2	1	0	2	3
4	2	1	+ 1	3	3
5	2	1	- 1	4	3

Les cinq premières fonctions ont donc la forme :

$$\varphi_1 = g_1(r) \times Y_1(\theta, \varphi) = g_1(r) \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}.$$

$$\varphi_2 = g_2(r) \times \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$\varphi_3 = g_3(r) \cdot \cos \theta \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$$

$$\varphi_4 = g_3(r) \cdot \sin \theta \cdot e^{i\varphi} \sqrt{\frac{3}{8\pi}}$$

$$\varphi_5 = g_3(r) \cdot \sin \theta \cdot e^{-i\varphi} \sqrt{\frac{3}{8\pi}}.$$

En portant ces fonctions dans l'expression (61) et en égalant à zéro on obtient :

$$\begin{aligned} & \int \delta g_1^*(r) \cdot r^2 dr \int A_1 \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\ & + \int \delta g_2^*(r) \cdot r^2 dr \int A_2 \sin \theta d\theta \cdot d\varphi \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\ & + \int \delta g_3^*(r) \cdot r^2 dr \int \left\{ \begin{array}{l} A_3 \cos \theta \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \\ + A_4 \sin \theta \cdot e^{-i\varphi} \cdot \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \\ + A_5 \sin \theta \cdot e^{i\varphi} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \end{array} \right\} \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = 0. \end{aligned}$$

En annulant les coefficients des trois variations indépendantes on obtient les équations qui déterminent $g_1(r)$, $g_2(r)$ et $g_3(r)$.

Explicitons par exemple l'équation de $g_1(r)$

$$(63) \quad \int A_1 \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \cdot Y_1^*(\theta, \varphi) = 0$$

$$\int [C_1 \Delta \varphi_1 + Q_{11}(r, \theta, \varphi) \cdot g_1(r) \cdot Y_1(\theta, \varphi) - \lambda_{11} \cdot g_1(r) \cdot Y_1(\theta, \varphi) - \sum_k' \lambda_{1k} g_k(r) \cdot Y_k(\theta, \varphi) + \sum_k' Q_{1k}(r, \theta, \varphi) \cdot g_k(r) \cdot Y_k(\theta, \varphi)] Y_1^*(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = 0.$$

Nous avons conservé la fonction $Y_1^*(\theta, \varphi)$ bien qu'elle soit constante pour indiquer la forme générale des équations. D'autre part l'indice k qui figure dans les sommations est purement symbolique et les véritables indices des fonctions $g_k(r)$ et $Y_k(\theta, \varphi)$ correspondant à une valeur de k sont donnés dans le tableau de la page 53.

Nous savons qu'en coordonnées polaires et avec l'hypothèse (62) le laplacien a la forme :

$$\Delta \varphi_i = \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial g_i}{\partial r} \right) - l(l+1) g_i \right] \frac{Y_i}{r^2}$$

Nous pouvons donc développer ainsi l'équation (63)

$$(64) \quad C_1 \left[\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial r}{\partial g_1} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} g_1 \right] \int Y_1 \cdot Y_1^* \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

$$+ g_1(r) \int Q_{11}(r, \theta, \varphi) \cdot Y_1 \cdot Y_1^* \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

$$- \lambda_{11} g_1(r) \int Y_1 \cdot Y_1^* \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

$$- \sum_k' \lambda_{1k} g_k(r) \int Y_k \cdot Y_1^* \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

$$+ \sum_k' g_k(r) \int Q_{1k}(r, \theta, \varphi) Y_k \cdot Y_1^* \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = 0$$

En tenant compte des propriétés d'orthogonalité et de normalisation des fonctions sphériques, et de l'identité suivante,

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial g}{\partial r} \right) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r g)$$

on voit que l'équation (64) s'écrit :

$$C_1 \left[\frac{\partial^2 f_1}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} f_1 \right] + Q_{11}(r) f_1 - \lambda_1 f_1 \\ - \sum_k' \lambda_{1k} f_k + \sum_k' Q_{1k}(r) \cdot f_k = 0$$

avec :

$$f_1(r) = r \cdot g_1(r) \\ \left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 = \lambda_{11} \\ Q_{11}(r) = \int Q_{11}(r, \theta, \varphi) \cdot Y_1 \cdot Y_1^* \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \\ Q_{1k}(r) = \int Q_{1k}(r, \theta, \varphi) \cdot Y_k \cdot Y_1^* \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi, \end{array} \right.$$

Avec ces nouvelles fonctions f_i la condition d'orthogonalité et de normalisation des fonctions φ devient :

$$\int_0^{+\infty} g_i^*(r) \cdot g_k(r) \cdot r^2 dr = \int_0^{+\infty} f_i^*(r) \cdot f_k(r) dr = \delta_{ik}.$$

Correction pour l'énergie cinétique du centre de gravité dans l'hypothèse (62). — L'opérateur K se calcule facilement en coordonnées polaires.

$$-\frac{8\pi M}{h^2} K = \\ \left(\sin \theta \cdot \cos \varphi \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cdot \cos \varphi}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \cdot (\sin \theta' \cdot \cos \varphi' \cdot \frac{\partial}{\partial r'} + \dots) \\ + \left(\sin \theta \cdot \sin \varphi \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cdot \sin \varphi}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \cdot (\sin \theta' \cdot \sin \varphi' \cdot \frac{\partial}{\partial r'} + \dots) \\ + \left(\cos \theta \cdot \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \cdot \left(\cos \theta' \cdot \frac{\partial}{\partial r'} - \frac{\sin \theta'}{r'} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta'} \right).$$

Nous allons calculer un des éléments de matrice

$(ik | K | ik)$ qui se présentent dans la correction de l'énergie, en supposant qu'une fonction : φ_i par exemple est dans l'état s . Cette fonction φ_i ne dépend donc que de r , et l'élément de matrice s'écrit, à un facteur constant près :

$$\int \varphi_i^*(r) \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi \cdot \frac{\partial \varphi_i}{\partial r} \cdot r^2 dr \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \times \int \varphi_k^* K_1' \varphi_k \cdot d\vec{r} \\ + \int \varphi_i^*(r) \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi \cdot \frac{\partial \varphi_i}{\partial r} \cdot r^2 dr \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \times \int \varphi_k^* K_2' \varphi_k \cdot d\vec{r} \\ + \int \varphi_i^*(r) \cdot \cos \theta \cdot \frac{\partial \varphi_i}{\partial r} \cdot r^2 dr \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \times \int \varphi_k^* K_3' \varphi_k \cdot d\vec{r}.$$

en désignant par K'_1 , K'_2 et K'_3 respectivement la deuxième, la quatrième et la sixième parenthèses qui figurent dans K .

Les intégrales portant sur des variables non accentuées se décomposent chacune en un produit d'une intégrale portant sur r par une intégrale portant sur θ et φ , et les trois intégrales portant sur θ et φ sont nulles, par conséquent

$$(ik | K | ik) = 0 \text{ quand } \varphi_i \text{ est dans l'état } s.$$

Pour que les termes d'échange $(ik | K | ik)$ soient nuls, il faut que les deux fonctions φ_i et φ_k soient dans l'état s .

Dans le cas du noyau d'hélium qui ne contient que des particules dans l'état s , la correction pour l'énergie cinétique du centre de gravité se réduit aux termes diagonaux

$$\frac{m_1}{M} \left(\sum_{i=1}^{n_1} H_{ii}^1 + \sum_{i=1}^{n_2} H_{ii}^1 \right) + \frac{m_2}{M} \left(\sum_{i=1}^{p_1} H_{ii}^2 + \sum_{i=1}^{p_2} H_{ii}^2 \right).$$

II

INTÉGRATION DES ÉQUATIONS DU CHAMP SELF-CONSISTENT ET APPLICATION NUMÉRIQUE AU NOYAU D'HÉLIUM.

1. Généralités. — Il est à peu près impossible d'intégrer analytiquement d'une façon rigoureuse les équations intégral-différentielles du champ self-consistent. De même que dans les problèmes atomiques, l'intégration rigoureuse ne peut se faire que par les procédés du calcul numérique. Aussi se contente-t-on la plupart du temps de solutions approchées. Pour utiliser cette méthode d'une façon approchée on utilise la méthode de Ritz décrite page 12. On se donne une suite de fonctions orthogonales satisfaisant aux conditions de continuité et aux conditions aux limites requises, et dépendant d'un ou plusieurs paramètres arbitraires ; avec ces fonctions on forme les expressions (56) et (58) des densités et (57) de l'énergie ; on obtient ainsi une expression de l'énergie dépendant d'un ou plusieurs paramètres α, β , etc., et on détermine la valeur de ces paramètres par la condition de rendre cette énergie minimum, soit :

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial \beta} = 0, \dots \text{etc.}$$

Cette méthode a été appliquée primitivement par Heisenberg ⁽²⁶⁾. Cet auteur a supposé simplement l'existence de forces d'échange de Majorana entre protons et neutrons et de forces répulsives de Coulomb entre protons ; il a utilisé les fonctions propres de l'oscillateur harmonique, le paramètre à ajuster étant la fréquence de l'oscillateur. Tous les auteurs qui ont travaillé la même question après lui ont adopté la même suite de fonctions orthogonales, mais en utilisant des lois de forces plus complexes, ou des fréquences différentes pour les fonctions d'onde des neutrons, et les fonctions d'onde des protons.

Les résultats obtenus par cette méthode ne sont pas quantitativement bons : les énergies sont notablement trop élevées. Certains auteurs ⁽²³⁾ suppriment ce désaccord en ajoutant arbitrairement à l'énergie calculée par les formules données précédemment, une fonction linéaire du nombre des particules dont ils ajustent les deux coefficients de façon à retrouver exactement les énergies de liaison de deux noyaux déterminés. Mais cette façon de procéder n'est pas justifiable théoriquement. Il est évident qu'en partie ces résultats proviennent de ce qu'une fonction d'onde en forme de déterminant ne peut représenter correctement l'état d'un système dans lequel les corpuscules voisins sont en interaction très profonde les uns avec les autres.

Il est quand même intéressant de savoir quelle est la part du désaccord qui est attribuable au principe même de la méthode du champ self-consistent, et celle qui est attribuable au fait qu'on n'a appliqué cette méthode que d'une manière approchée.

Nous nous proposons donc d'intégrer numériquement l'équation du noyau d'hélium et de comparer la valeur de l'énergie ainsi obtenue avec celle que donne la méthode de Ritz appliquée par Heisenberg. Toutefois comme ce problème d'intégration numérique est relativement simple puisqu'au lieu d'avoir affaire à un système on a affaire à une seule équation à une seule fonction inconnue, nous exposerons d'abord une méthode générale d'intégration des systèmes d'équation intégral-différentielles.

2. Méthode générale d'intégration des systèmes d'équations intégral-différentielles ⁽¹⁸⁾. — Fock ⁽¹⁸⁾ a développé une méthode de résolution numérique des équations du champ self-consistent par approximations successives, mais cet auteur considère des équations simplifiées dans lesquelles les coefficients λ_{ik} non diagonaux sont nuls. Le nombre des paramètres à déterminer est ainsi réduit ce qui facilite l'intégration des équations, mais les fonctions obtenues n'étant pas en général orthogonales, on ne dispose plus de paramètres ajustables pour les orthogonaliser rigoureusement tout en satisfaisant aux équations. On est donc obligé de les orthogonaliser en cherchant à minimiser leur désaccord avec les équations différentielles, et le processus d'approximations s'en trouve évidemment ralenti. Hartree ⁽²¹⁾ a remarqué ce défaut de la méthode de Fock et n'a pas supprimé

les λ_{ik} non diagonaux, par contre les procédés de tâtonnements et d'essais qu'il emploie méritent à peine le nom de méthode. Enfin ces deux auteurs paraissent ignorer la méthode de Milne ⁽⁶⁾ pour trouver les fonctions propres et les valeurs propres d'une équation de Schrödinger. Nous allons donc exposer la méthode de Fock tout en conservant les λ_{ik} non diagonaux et en utilisant la méthode de Milne quand ce sera nécessaire.

Nous supposons tout d'abord l'hypothèse (62) réalisée, ce qui réduit à une seule : r , les variables indépendantes.

Le système à intégrer est le suivant :

$$(65) \quad C_i \frac{d^2 f_i}{dr^2} + Q_{ii}(r) f_i = \lambda_i f_i + \sum_k' \lambda_{ik} f_k - \sum_k' Q_{ik}(r) f_k$$

dans lequel l'accentuation du signe Σ signifie que la sommation doit être effectuée pour toutes les valeurs de l'indice k sauf $k = i$. Les fonctions $Q_{ik}(r)$ ont pour valeur

$$(66) \quad Q_{ik} = \int_0^{+\infty} f_i^*(r') \cdot G_{ik}(r, r') f_k(r') \cdot dr'.$$

Les noyaux $G_{ik}(r, r')$ dépendent des lois de force considérées.

La fonction $Q_{ii}(r)$ se compose d'un terme analogue à $Q_{ik}(r)$, et d'un terme $\frac{l(l+1)}{r^2}$ qui provient du développement du laplacien en coordonnées sphériques.

Les fonctions f_i solutions du système (65) doivent être orthogonales et normalisées.

$$\int_0^{+\infty} f_i^*(r) \cdot f_k(r) \cdot dr = \delta_{ik}.$$

A. Formation d'une première approximation. — Pour former une première approximation on utilise la méthode de Ritz comme l'a fait Heisenberg :

a) On prend comme fonction d'onde partielles de première approximation les fonctions propres d'un oscillateur harmonique de fréquence arbitraire.

b) Avec ces fonctions d'onde on forme les densités mixtes et l'énergie E du noyau.

c) On détermine la fréquence α de l'oscillateur de façon à minimiser l'énergie.

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = 0 \quad \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha^2} > 0.$$

B. *Utilisation de cette première approximation.* — Nous désignons par $\overline{f_i(r)}$ les fonctions approximatives connues. En portant ces fonctions dans (66) on calcule les $Q_{ik}(r)$ qui deviennent ainsi des fonctions connues que nous désignerons par $\overline{Q_{ik}(r)}$.

Le système (65) s'écrit alors :

$$(67) \quad C_i \frac{d^2 f_i}{dr^2} + \overline{Q_{ii}(r)} f_i - \lambda_i f_i = \sum_k' \lambda_{ik} f_k - \sum_k' \overline{Q_{ik}(r)} f_k.$$

Enfin nous porterons également les fonctions de première approximation dans le membre de droite de (67) de façon à transformer ce système d'équations différentielles simultanées en un système d'équations indépendantes.

$$(68) \quad C_i \frac{d^2 \overline{f_i}}{dr^2} + \overline{Q_{ii}(r)} \overline{f_i} - \lambda_i \overline{f_i} = \sum_k' \lambda_{ik} \overline{f_k} - \sum_k' \overline{Q_{ik}(r)} \cdot \overline{f_k}.$$

C. *Intégration du système (68).* — Nous allons intégrer séparément les équations qui forment le système (68). Pour cela posons

$$\lambda_i = \lambda_i^0 + \lambda_i^1$$

et faisons passer le terme $\lambda_i^1 \overline{f_i}$ dans le membre de droite en remplaçant la fonction inconnue f_i par la fonction de première approximation $\overline{f_i}$.

On obtient ainsi

$$(69) \quad C_i \frac{d^2 \overline{f_i}}{dr^2} + \overline{Q_{ii}(r)} \overline{f_i} - \lambda_i^0 \overline{f_i} = \omega_i(r)$$

avec

$$\omega_i(r) = \lambda_i^1 \overline{f_i} + \sum_k' \lambda_{ik} \overline{f_k} - \sum_k' \overline{Q_{ik}(r)} \overline{f_k}.$$

L'équation (69) n'a de solutions satisfaisant aux conditions limites que si le membre de droite est orthogonal aux fonctions propres du membre de gauche égalé à zéro. Si λ_i^0 est valeur propre de l'équation homogène obtenue en égalant à zéro le membre de gauche de (69)

$$(70) \quad C_i \frac{d^2 \overline{f_i}}{dr^2} + \overline{Q_{ii}(r)} \overline{f_i} - \lambda_i^0 \overline{f_i} = 0$$

cette équation n'a qu'une fonction propre que nous désignerons par $\overline{f_i^0}$ et il faut que :

$$(71) \quad \int_0^{+\infty} \omega_i(r) \cdot \overline{f_i^0(r)} dr = 0.$$

On pourra toujours satisfaire à cette relation en ajustant convenablement la constante λ_i^1 contenue dans $\omega_i(r)$.

Pour trouver la valeur propre λ_i^0 de l'équation homogène (70) et la fonction propre correspondante f_i^0 le procédé le plus sûr consiste à appliquer la méthode de Milne qui est exposée plus loin. La fonction f_i^0 peut être normalisée sans difficulté puisqu'elle n'est définie qu'à un facteur constant près.

Connaissant la fonction f_i^0 on peut, suivant la méthode de Fock, intégrer l'équation non homogène (69) en utilisant les fonctions de Green généralisées.

Pour abréger, posons

$$\overline{Q}_i(r) - \lambda_i^0 = P.$$

L'équation (69) prend la forme

$$(72) \quad C_i \frac{d^2 f_i}{dr^2} + P f_i = \omega_i(r).$$

Considérons l'équation

$$(73) \quad C_i \frac{d^2 F}{dr^2} + P F = f_i^0.$$

Soit $F_i(r)$ une solution de cette équation (73) nulle pour $r = 0$ et quelconque pour $r = \infty$.

Soit $H_i(r)$ une solution de (73) nulle à l'infini et quelconque à l'origine. On prendra toutefois ces fonctions $F_i(r)$ et $H_i(r)$ distinctes.

Remarquons que ces fonctions sont faciles à déterminer par intégration numérique. Au moyen de ces fonctions $F_i(r)$ et $H_i(r)$ on construit une fonction de Green de la façon suivante :

$$(74) \quad \begin{cases} G(r, r') = F_i(r) \cdot f_i^0(r') + H_i(r') f_i^0(r) & \text{pour } r < r' \\ G(r, r') = F_i(r') \cdot f_i^0(r) + H_i(r) \cdot f_i^0(r') & \text{pour } r > r' \end{cases}$$

Cette fonction est continue en tout point sauf en : $r = r'$.

En utilisant cette fonction de Green la solution particulière de l'équation non homogène (72) se met sous la forme

$$(75) \quad \begin{aligned} g_i(r) = & - \int_0^{+\infty} G(r, r') \cdot \omega_i(r') \cdot dr' \\ = & - H_i(r) \int_0^r f_i^0(r') \cdot \omega_i(r') \cdot dr' - F_i(r) \cdot \int_r^{+\infty} f_i^0(r') \cdot \omega_i(r') \cdot dr' \\ & - f_i^0(r) \left\{ \int_0^r F_i(r') \cdot \omega_i(r') \cdot dr' + \int H_i(r') \cdot \omega_i(r') \cdot dr' \right\} \end{aligned}$$

Pour établir que $g_i(r)$ est bien solution de l'équation (72) remarquons tout d'abord que

$$(76) \quad C_i \frac{d}{dr} \left[f_i^0 \frac{dy}{dr} - y \frac{df_i^0}{dr} \right] = [C_i \frac{d^2 y}{dr^2} + Py] f_i^0$$

est une identité quelle que soit la fonction y .

Pour $y \equiv F_i(r)$, ou $y \equiv H_i(r)$ le second membre a pour valeur : $[f_i^0]^2$, et par conséquent en intégrant les deux membres de (76) et en tenant compte des valeurs aux limites de $F_i(r)$, $G_i(r)$ et $f_i^0(r)$ on obtient :

$$(77) \quad \begin{cases} C_i \left[f_i^0 \frac{dF_i}{dr} - F_i \frac{df_i^0}{dr} \right] = \int_0^r [f_i^0]^2 dr \\ C_i \left[f_i^0 \frac{dH_i}{dr} - H_i \frac{df_i^0}{dr} \right] = - \int_0^{+\infty} [f_i^0]^2 dr \end{cases}$$

Il suffit maintenant de différentier deux fois l'expression (75) et de simplifier le membre de droite en tenant compte de (71), (77) et de la normalité de $f_i^0(r)$.

On trouve

$$C_i \frac{d^2 g_i}{dr^2} + P g_i = \omega_i,$$

donc $g_i(r)$ est bien une solution particulière de (72) et la solution générale a la forme

$$f_i(r) = g_i(r) + a f_i^0(r).$$

D. *Orthogonalisation et normalisation des solutions du système* (68). — $\omega_i(r)$ étant une fonction linéaire des paramètres λ_i^1 et λ_{ik} , et d'autre part la fonction $g_i(r)$ se déduisant de $\omega_i(r)$ par une opération linéaire, on voit que les fonctions $f_i(r)$ sont linéaires en α , λ_i^1 , λ_{ik} et ont la forme :

$$f_i(r) = a f_i^0(r) + \lambda_i^1 f_i^1(r) + \sum_k \lambda_{ik} f_i^k(r).$$

Chacune de ces fonctions doit satisfaire aux conditions suivantes :

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} [f_i(r)]^2 dr &= 1 \\ \int_0^{+\infty} f_i^*(r) \cdot f_k(r) dr &= \delta_{ik}, \end{aligned}$$

et d'autre part les paramètres : α , λ_i^1 , λ_{ik} sont liés pour chaque i , par la condition

$$\int_0^{+\infty} \omega_i(r) \cdot f_i^0(r) dr = 0.$$

On voit facilement qu'il y a exactement autant de conditions à remplir que de paramètres à déterminer, et par conséquent les fonctions $f_i(r)$ sont rigoureusement définies.

E. *Suite du processus d'approximations successives.* — Pour continuer l'intégration du système il faut porter les fonctions $f_i(r)$ qu'on vient de trouver dans les intégrales $Q_{ii}(r)$ et $Q_{ik}(r)$, et dans tout $\omega_i(r)$. Ces opérations représentent d'ailleurs la partie la plus fastidieuse du calcul numérique.

Il faut ensuite intégrer le système (69) ainsi formé, et recommencer la suite de ces opérations jusqu'à ce que la différence entre les fonctions d'onde initiales et les fonctions d'onde finales soit inférieure à l'erreur qu'on se permet.

Remarquons avec Fock que bien que le coefficient $Q_{ii}(r)$ de l'équation homogène (70) change à chaque approximation il n'est pas nécessaire de résoudre cette équation et de déterminer λ_i^0 , $f_i^0(r)$, $F_i(r)$, et $H_i(r)$ de nouveau chaque fois. Il suffit de déterminer ces paramètres et fonctions une fois pour l'approximation initiale, et ensuite d'inclure dans le côté droit de l'équation inhomogène la différence entre la valeur initiale et les valeurs suivantes de $Q_{ii}(r)$.

3. Transformation du système d'équations intégral-différentielles en un système d'équations intégrales ⁽³⁶⁾, ⁽³⁷⁾. — Il est intéressant de remarquer que le système d'équations intégral-différentielles (65) peut être transformé en un système d'équations intégrales par l'utilisation d'un procédé analogue à celui qui nous a servi pour intégrer (69).

Pour cela nous séparerons dans $Q_{ii}(r)$ la partie intégrale, que nous désignerons par le même symbole $Q_{ii}(r)$, du terme $\frac{l_i(l_i + 1)}{r^2}$ provenant du développement du laplacien.

En divisant par C_i et en posant

$$\frac{\lambda_i}{C_i} = k_i^2,$$

le système (65) s'écrit :

$$(78) \quad \frac{d^2 f_i}{dr^2} - k_i^2 f_i - \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} f_i = g_i(r),$$

avec

$$g_i(r) = \sum_k \frac{\lambda_{ik}}{C_i} f_k - \sum_k \frac{Q_{ik}}{C_i} f_k.$$

Posons :

$$\rho = kr,$$

et considérons l'équation homogène obtenue en égalant à zéro le membre de gauche de (78)

$$(79) \quad \frac{d^2 f_i}{d\rho^2} - f_i - \frac{l_i(l_i + 1)}{\rho^2} f_i = 0.$$

Cette équation a une solution $F_{l_i}(\rho)$ nulle à l'origine :

$$F_{l_i}(\rho) = \rho^{l_i+1} \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^{l_i} (\rho^{-1} \sinh \rho)$$

$$F_{l_i}(\rho) = \frac{\rho^{l_i+1}}{1 \cdot 3 \dots (2l_i + 1)} \left[1 + \frac{\rho^2}{2(2l_i + 3)} + \dots \right],$$

et une solution nulle à l'infini

$$G_{l_i}(\rho) = (-1)^{l_i} \rho^{l_i+1} \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^{l_i} (\rho^{-1} e^{-\rho}) \sim e^{-\rho}.$$

Ces deux fonctions satisfont à :

$$(80) \quad \frac{dF_{l_i}}{d\rho} G_{l_i} - F_{l_i} \frac{dG_{l_i}}{d\rho} = 1.$$

Avec $F_{l_i}(\rho)$ et $G_{l_i}(\rho)$ on forme une fonction de Green qui permet d'écrire la solution unique de l'équation (20) sous la forme

$$(81) \quad f_i(r) = - \int_0^r F_{l_i}(k_i r') \cdot G_{l_i}(k_i r) \cdot g_i(r') dr' \\ - \int_r^{+\infty} F_{l_i}(k_i r) \cdot G_{l_i}(k_i r') \cdot g_i(r') \cdot dr'.$$

On vérifie facilement que (81) est bien la solution de (78) en différentiant deux fois et en tenant compte de (80) et du fait que F_{l_i} et G_{l_i} satisfont à l'équation homogène (79).

Ainsi le système d'équations intégral-différentielles (65) est remplacé par un système d'équations intégrales non linéaires (81).

4. Intégration de l'équation du noyau d'hélium. — A. Unités

et interactions employées ⁽²³⁾, ⁽³²⁾. — Pour effectuer les calculs numériques nous emploierons les unités de Feenberg ⁽²³⁾.

$$\text{unité de longueur} \sqrt{\frac{h^2}{4\pi^2 c^2 m_e m_p}} = 8,97 \cdot 10^{-13} \text{ cm.}$$

$$\text{unité d'énergie : } m_e c^2 = 8,119 \cdot 10^{-7} \text{ ergs.}$$

D'après Inglis les lois de force sont :

$$G_n^1 = -\frac{1}{3} C e^{-b^2 |\vec{r} - \vec{r}'|^2}$$

$$G_n^2 = -\frac{2}{3} C e^{-b^2 |\vec{r} - \vec{r}'|^2}$$

$$G_n^3 = 0$$

$$G_n^4 = 0$$

$$G_p^1 = \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \frac{1}{3} C e^{-b^2 |\vec{r} - \vec{r}'|^2}$$

$$G_p^2 = -\frac{2}{3} C e^{-b^2 |\vec{r} - \vec{r}'|^2}$$

$$G_p^3 = 0$$

$$G_p^4 = 0$$

$$J^1 = 0$$

$$J^2 = B(1 - g) e^{-b^2 |\vec{r} - \vec{r}'|^2}$$

$$J^3 = 0$$

$$J^4 = B g e^{-b^2 |\vec{r} - \vec{r}'|^2}.$$

les coefficients ont les valeurs suivantes

$$B = -72 \quad C = -42,5$$

$$g = 0,205 \quad b^2 = 16,$$

et le terme de Coulomb a pour valeur :

$$\frac{0,312}{r}.$$

B. *Première approximation.* — Pour obtenir une première approximation nous utiliserons la méthode de variation de Ritr. Nous trouverons en même temps la valeur de première approximation de l'énergie à laquelle nous voulons comparer la valeur finale.

Dans le noyau d'Hélium

$$p_1 = p_2 = n_1 = n_2 = 1.$$

Il n'y a donc qu'une seule sorte de densité

$$\langle x | \rho | x' \rangle = \psi^*(x) \cdot \psi(x').$$

Nous négligerons la différence entre la masse du proton et celle du neutron, ce qui donne à l'énergie (57) la valeur

$$\begin{aligned} E = & 4 \int \psi^*(x) \cdot H \psi(x) dx \\ & + \int \psi^*(x') \cdot \psi(x') \cdot \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot \psi^*(x) \cdot \psi(x) dx dx' \\ & + 2[C + B(2 - g)] \int \psi^*(x') \cdot \psi(x') \cdot e^{-b^2 |\vec{r} - \vec{r}'|^2} \psi^*(x) \cdot \psi(x) dx dx'. \end{aligned}$$

Prenons comme point de départ, la fonction d'onde d'ordre zéro de l'oscillateur harmonique :

$$\psi(r) = \beta e^{-\frac{\alpha}{2} r^2}.$$

La condition de normalisation

$$\int_0^{+\infty} \psi^2(r) \cdot 4\pi r^2 dr = 1,$$

fixe la valeur du coefficient β , et on obtient :

$$(82) \quad \psi(r) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\frac{\alpha}{2} r^2}.$$

avec cette fonction d'onde nous allons calculer les différents termes de E.

1^o Energie cinétique

$$E_{\text{cin}} = 3H_{11} = 3 \int \psi(r) \times -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{d}{dr} \right) \cdot \psi(r) \cdot 4\pi r^2 dr.$$

Avec nos unités :

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} = \frac{1}{2}.$$

On obtient

$$E_{\text{cin}} = 2,25\alpha.$$

2^o Energie électrostatique des protons

$$E_{pp} = \int \psi(r)^2 r^2 dr \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \cdot \int \psi^2(r') \cdot \frac{e^2}{\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta'}} \cdot r'^2 dr' \sin \theta' d\theta' \cdot d\varphi'.$$

$$E_{pp} = 2e^2 \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} = 0,25\sqrt{\alpha}$$

3^o Energie d'échange entre protons et neutrons

$$\begin{aligned}
 E_{\text{ex}} &= 2[C + B(2 - g)] \int \psi^2(r) \cdot r^2 \sin \theta \cdot dr d\theta \cdot d\varphi \cdot \int \psi^2(r') \cdot \\
 &\quad e^{-b^2(r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta')} r'^2 dr' \cdot \sin \theta' d\theta' d\varphi'. \\
 &= \frac{2[C + B(2 - g)] x^{3/2}}{(\alpha + 2b^2)^{3/2}}
 \end{aligned}$$

Nous obtenons donc la valeur suivante de l'énergie de liaison

$$E = 2,25x + 0,25\sqrt{x} - \frac{343,48x^{3/2}}{(\alpha + 32)^{3/2}}$$

On minimise cette expression en annulant sa dérivée par rapport à x

$$\frac{dE}{dx} = 2,25 + \frac{0,125}{\sqrt{x}} - 16,487 \cdot \frac{\alpha^{1/2}}{(\alpha + 32)^{3/2}} = 0.$$

La racine de cette équation qui correspond à un minimum pour E est :

$$\alpha = 41,6$$

La valeur de l'énergie qui lui correspond est :

$$E = -50,75$$

Elle se décompose de la façon suivante :

$$(83) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Énergie cinétique : } 93,6 \\ \text{Énergie proton-proton : } 1,61 \\ \text{Énergie proton-neutron : } -145,96 \end{array} \right.$$

C. *Deuxième approximation.* — Nous allons intégrer numériquement maintenant par approximations successives, l'équation du noyau d'hélium.

Nous traiterons l'action de Coulomb, comme une perturbation et nous négligerons son influence dans l'équation d'onde, ce qui est légitime d'après les résultats (83).

Nous négligerons également la différence entre la masse du neutron et celle du proton. Dans ces conditions

$$H^1 = H^2 = H$$

et l'équation du noyau d'hélium s'écrit :

$$(84) \quad 2H\psi(x) + 2[C + B(2 - g)] \int \psi^*(x') \cdot \psi(x') \cdot e^{-b^2 |\vec{r} - \vec{r}'|^2} \cdot dx' \cdot \psi(x) = \lambda \psi(x)$$

ou en remplaçant H par sa valeur : $-\frac{3}{4} + \frac{1}{2} \Delta$ et en supposant que ψ ne dépend que de : r

$$\Delta\psi + H(r) \cdot \psi = \mu\psi$$

avec :

$$\mu = -\frac{4}{3} \lambda$$

et :

$$\begin{aligned} H(r) &= -\frac{4}{3} \times 2[C + B(2 - g)] \int \psi^2(r') \cdot e^{-b^2(r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta')} r'^2 dr' \cdot \sin \theta' d\theta' d\varphi' \\ &= \frac{\pi a}{b^2 r} \int_0^{+\infty} \psi^2(r') [e^{-b^2(r-r')^2} - e^{-b^2(r+r')^2}] r' dr'. \end{aligned}$$

avec :

$$a = -\frac{4}{3} \times 2[C + B(2 - g)].$$

Comme d'autre part :

$$\Delta = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr}$$

L'équation d'onde prend la forme définitive

$$(85) \quad \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) \psi(r) + H(r) \cdot \psi(r) - \mu\psi(r) = 0$$

Nous devons chercher une solution $\psi(r)$ de l'équation (85) qui soit partout continue, finie, univoque et nulle à l'infini. Cette solution n'existe que pour certaines valeurs de μ appelées valeurs propres que nous chercherons également.

Pour faciliter l'intégration de l'équation (85) faisons le changement de fonction :

$$\varphi(r) = r \cdot \psi(r)$$

On a :

$$\frac{d^2 \varphi}{dr^2} = r \left[\frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} \right]$$

Multiplions (85) par : r , nous obtenons :

$$(86) \quad \frac{d^2 \varphi}{dr^2} + H(r) \varphi - \mu \varphi = 0.$$

La solution de cette équation doit être nulle pour $r = +\infty$, mais aussi pour : $r = 0$.

L'équation (86) est seulement d'apparence linéaire, car la fonction : $H(r)$

$$(87) \quad H(r) = \frac{89,92}{r} \int_0^{+\infty} |\psi(r')|^2 \cdot [e^{-16(r-r')^2} - e^{-16(r+r')^2}] r' dr'$$

contient la fonction inconnue $\psi(r)$.

Pour intégrer l'équation intégral-différentielle (86) nous suivrons le processus d'approximations successives habituellement utilisé dans la méthode du champ self-consistent : nous formerons la première fonction $H_1(r)$ en introduisant dans l'intégrale (87) la fonction d'onde de première approximation (82). L'équation (86) ne sera plus alors qu'une simple équation de Schrödinger dont la résolution nous donnera une fonction d'onde de deuxième approximation. Cette fonction d'onde sera portée à son tour dans (87) et la fonction $H_2(r)$ ainsi obtenue permettra la formation d'une équation de Schrödinger dont l'intégration fournira la fonction d'onde de troisième approximation, et ainsi de suite jusqu'au moment où la fonction d'onde de $p^{\text{ième}}$ approximation coïncidera avec le nombre de chiffres significatifs voulus avec la fonction d'onde de l'approximation précédente.

A chaque stade l'équation (86) est une équation de Schrödinger qui, étant homogène, définit la fonction φ à une constante multiplicative près. Cette constante sera choisie de façon à satisfaire à la condition de normalité.

$$\int_0^{+\infty} |\psi(r)|^2 \cdot 4\pi r^2 dr = 4\pi \int_0^{+\infty} |\varphi(r)|^2 dr = 1.$$

En portant la fonction (82) dans l'intégrale (87) on obtient

$$\begin{aligned} H(r) &= \frac{ax^{3/2}}{(a+b^2)^{3/2}} e^{-\frac{ab^2}{a+b^2}r^2} \\ &= 281,09 e^{-11,56r^2}. \end{aligned}$$

Nous devons donc intégrer l'équation de Schrödinger

$$(88) \quad \frac{d^2\varphi}{dr^2} + 281,09 e^{-11,56r^2} \cdot \varphi - \mu\varphi = 0.$$

Pour cela nous emploierons la méthode de Milne.

D. *Méthode de Milne* ⁽⁶⁾ pour l'intégration numérique et la déter-

mination numérique des valeurs propres d'une équation de Schrödinger. — Soit l'équation

$$(89) \quad \frac{d^2 u}{dx^2} + G(x, \lambda) = 0,$$

qui contient comme cas particulier l'équation d'onde du type

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} [W - V(x)]u = 0.$$

Supposons que l'intervalle soit $-\infty < x < +\infty$. Soit x_0 une valeur de x dans l'intervalle, et soient $u_1(x)$ et $u_2(x)$ deux solutions de l'équation (89) satisfaisant aux conditions

$$\begin{aligned} u_1(x_0) &= 1 & u_2(x_0) &= 0 \\ u_1'(x_0) &= 0 & u_2'(x_0) &= a \neq 0. \end{aligned}$$

La constante a est arbitraire et dans chaque cas particulier doit être déterminée de façon à rendre le travail numérique aussi simple que possible. Ces solutions satisfont à l'identité bien connue

$$u_1(x) \cdot u_2'(x) - u_2(x) \cdot u_1'(x) \equiv a.$$

car d'une part

$$u_1(x_0) \cdot u_2'(x_0) - u_2(x_0) \cdot u_1'(x_0) = a$$

et d'autre part :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} [u_1 \cdot u_2' - u_2 \cdot u_1'] &= u_1 \cdot u_2'' - u_2 \cdot u_1'' \\ &= u_1 \cdot u_2(G(x, \lambda) - G(x, \lambda)) = 0 \end{aligned}$$

Soit une fonction $\omega(x)$ définie par

$$\omega(x) = [u_1^2(x) + u_2^2(x)]^{1/2}$$

Différentions cette équation deux fois

$$\begin{aligned} \omega'(x) &= \frac{u_1 \cdot u_1' + u_2 \cdot u_2'}{\omega} \\ \omega''(x) &= \frac{u_1'^2 + u_2'^2 + u_1 u_1'' + u_2 u_2''}{\omega} - \frac{(u_1 u_1' + u_2 u_2')^2}{\omega^3} \\ &= -\frac{G(x, \lambda)(u_1^2 + u_2^2)}{\omega} + \frac{\omega^2(u_1'^2 + u_2'^2) - (u_1 u_1' + u_2 u_2')^2}{\omega^3} \\ &= -G(x, \lambda)\omega + \frac{a^2}{\omega^3}. \end{aligned}$$

Donc $\omega(x)$ satisfait à l'équation

$$\frac{d^2 \omega}{dx^2} + G(x, \lambda)\omega - \frac{a^2}{\omega^3} = 0$$

Les conditions initiales sont :

$$\begin{aligned}\omega(x_0) &= 1 \\ \omega'(x_0) &= 0.\end{aligned}$$

Maintenant la solution générale de (89) peut être exprimée sous la forme

$$u(x) = C\omega(x) \cdot \sin \left\{ a \int_{x_0}^x \omega^{-2} dx - \alpha \right\}$$

dans laquelle c et α sont les deux constantes arbitraires nécessaires, dont l'une C est multiplicative comme il se doit puisque l'équation (89) est homogène.

En effet, on a

$$\begin{aligned}\frac{du}{dx} &= C \frac{d\omega}{dx} \cdot \sin \{ \dots \} + aC\omega^{-1} \cdot \cos \{ \dots \} \\ \frac{d^2u}{dx^2} &= C \frac{d^2\omega}{dx^2} \cdot \sin \{ \dots \} + C \frac{d\omega}{dx} \cdot \cos \{ \dots \} \cdot a \cdot \omega^{-2} \\ &\quad - aC\omega^{-2} \frac{d\omega}{dx} \cos \{ \dots \} - Ca^2\omega^{-3} \sin \{ \dots \} \\ &= C \cdot \sin \{ \dots \} \times \left[\frac{d^2\omega}{dx^2} - \frac{a^2}{\omega^3} \right].\end{aligned}$$

et par conséquent

$$\begin{aligned}\frac{d^2u}{dx^2} + G(x, \lambda)u &= C \sin \{ \dots \} \times \left[\frac{d^2\omega}{dx^2} + G(x, \lambda)\omega - \frac{a^2}{\omega^3} \right] \\ &= 0 \quad \text{d'après (106).}\end{aligned}$$

Puisque avec les hypothèses faites $\omega(x)$ ne s'annule à aucune des deux extrémités de l'intervalle, il est clair qu'une solution satisfaisant aux conditions désirées aux deux extrémités de l'intervalle ne peut-être trouvée que si

$$(90) \quad \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^{-2} dx = n$$

dans laquelle n est un entier positif, car

$$\begin{aligned}u(+\infty) &= 0 \quad \text{si} \quad \int_{x_0}^{+\infty} \omega^{-2} dx - \alpha = n_1\pi \\ u(-\infty) &= 0 \quad \text{si} \quad \int_{x_0}^{-\infty} \omega^{-2} dx - \alpha = n_2\pi\end{aligned}$$

et en éliminant simultanément x_0 et α entre ces deux relations on obtient (90).

Maintenant l'intégrale

$$N = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^{-2} dx$$

est une fonction croissante de λ , telle que si nous choisissons k valeurs de λ , soient $\lambda_1 < \lambda_2 < \dots < \lambda_k$ nous obtenons k valeurs de N : $N_1 < N_2 < \dots < N_k$. Si un entier n tombe dans l'intervalle $N_1 < n < N_k$, nous pouvons utiliser la méthode d'interpolation pour obtenir approximativement la valeur correspondante de λ , $\lambda = \lambda_n$ qui sera précisément la $n^{\text{ième}}$ valeur caractéristique de λ comptée par ordre de grandeur.

E. *Intégration de l'équation (88).*

$$(91) \quad \frac{d^2 \varphi}{dr^2} + 281,09 e^{-11,56 r^2} \varphi - \mu \varphi = 0.$$

L'intervalle étant 0 et $+\infty$, nous appliquerons la méthode de Milne en cherchant à rendre l'intégrale

$$\frac{a}{\pi} \int_0^{+\infty} \omega^{-2} dx \text{ égale à l'unité.}$$

Nous prendrons : $r_0 = 0$, $a = \sqrt{\mu}$.

Nous devons donc intégrer numériquement l'équation

$$\frac{d^2 \omega}{dr^2} = (\mu - 281,09 e^{-11,56 r^2}) \omega + \frac{\mu}{\omega^3}$$

avec les conditions initiales

$$\begin{aligned} \omega(0) &= 1 \\ \omega'(0) &= 0 \end{aligned}$$

pour certaines valeurs de μ .

Pour obtenir une valeur de μ satisfaisante rappelons-nous que

$$\mu = -\frac{4}{3} \lambda.$$

Pour trouver la signification de λ , multiplions à gauche (84) par ψ^* et intégrons, on obtient :

$$\lambda = \frac{1}{2} E_{\text{cin}} + E_{pm}$$

soit, en utilisant les résultats (83)

$$\begin{aligned} \lambda &= -99,16 \\ \mu &= 132,21. \end{aligned}$$

Comme notre calcul doit améliorer la valeur de l'énergie nous essaierons

$$\mu = 132,5.$$

Intégration de l'équation

$$\omega'' = 132,5\omega + \frac{132,5}{\omega^3} - H(r)\omega.$$

Les conditions initiales sont

$$\omega(o) = 1$$

$$\omega'(o) = 0$$

Nous prendrons la suite des valeurs de r équidistantes de

$$\Delta r = 0,005.$$

La méthode la plus simple pour intégrer une équation différentielle est la méthode de Milne.

Méthode de Milne ⁽¹⁾, ⁽⁷⁾.

Les quatre premières valeurs de ω , ω' , ω'' étant obtenues au moyen de quelque méthode appropriée, telle que celle de Runge-Kutta, les valeurs suivantes sont trouvées ainsi :

1° On trouve la première approximation de la valeur suivante de ω' au moyen de la formule

$$\omega_n'^{(1)} = \omega'_{n-4} + \frac{4\Delta r}{4} (2\omega''_{n-1} - \omega''_{n-2} + 2\omega''_{n-3}).$$

2° La valeur suivante de ω s'obtient au moyen de

$$\omega_n = \omega_{n-2} + \frac{\Delta r}{3} (\omega_n'^{(1)} + 4\omega'_{n-1} + \omega'_{n-2}).$$

3° En portant cette valeur de ω dans l'équation à intégrer

$$\omega'' = [132,5 - H(r)]\omega + \frac{132,5}{\omega^3}$$

on obtient ω_n'' .

4° On trouve la deuxième approximation de ω'_n en substituant cette valeur de ω_n'' dans

$$\omega_n'^{(2)} = \omega'_{n-2} + \frac{\Delta r}{3} (\omega_n'' + 4\omega''_{n-1} + \omega''_{n-2}).$$

Si $\omega_n'^{(1)}$ et $\omega_n'^{(2)}$ coïncident au nombre désiré de chiffres significatifs, nous pouvons considérer $\omega_n'^{(2)}$ comme correct, et recommencer le même processus pour l'intervalle suivant.

Si $\omega_n'^{(1)}$ et $\omega_n'^{(2)}$ ne se correspondent pas très bien et qu'aucune

erreur ne puisse être trouvée dans les calculs, alors calculer la quantité

$$\varepsilon = \frac{|\omega_n'^{(2)} - \omega_n'^{(1)}|}{29}$$

qui est l'erreur due à la méthode. Si cette quantité est assez grande pour affecter le dernier chiffre significatif que nous voulons obtenir, la seule chose à faire est de diminuer l'intervalle Δr .

La méthode de Milne est très simple, et à chaque étape l'examen de la valeur de ε sert de contrôle précieux pour l'exactitude des calculs.

Méthode de Runge-Kutta (7). — Nous appliquerons la méthode de Runge-Kutta pour trouver les quatre premières valeurs de ω et de ω' nécessaire au démarrage de la méthode de Milne.

Dans la méthode de Runge-Kutta les accroissements $\Delta\omega$ et $\Delta\omega'$ sont calculés au moyen d'une suite déterminée de formules.

$$\begin{aligned} \omega'' &= u' & u' &= (132,5 - H(r))\omega + \frac{132,5}{\omega^3} = f(r, \omega) \\ k_1 &= f(r, \omega)\Delta r & l_1 &= u \cdot \Delta r \\ k_2 &= f\left(r + \frac{\Delta r}{2}, \omega + \frac{l_1}{2}\right)\Delta r & l_2 &= \left(u + \frac{k_1}{2}\right)\Delta r \\ k_3 &= f\left(r + \frac{\Delta r}{2}, \omega + \frac{l_2}{2}\right)\Delta r & l_3 &= \left(u + \frac{k_2}{2}\right)\Delta r \\ k_4 &= f(r + \Delta r, \omega + l_3)\Delta r & l_4 &= (u + k_3)\Delta r \\ \Delta u &= \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) & \Delta\omega &= \frac{1}{6}(l_1 + 2l_2 + 2l_3 + l_4). \end{aligned}$$

Comme nous avons calculé les valeurs de $H(r)$ pour des valeurs de r différant de 0,005 la méthode de Runge-Kutta nous donnera les valeurs de ω et ω' pour $r = 0 - 0,01 - 0,02 - 0,03$, et il est plus simple de calculer les valeurs intermédiaires avec une formule d'interpolation, telle que la formule de Bessel qui utilise les différences centrales.

$$y_{0,5} = y_0 + \frac{\Delta y_0}{2} - \frac{1}{8} \frac{\Delta^2 y_{-1} + \Delta^2 y_0}{2} + \frac{9}{128} \frac{\Delta_3 y_{-2} + \Delta_4 y_{-1}}{2} + \dots$$

L'intégration terminée, nous calculons

$$I = \frac{\sqrt{132,5}}{\pi} \int_0^{0,80} \omega^{-2} dr,$$

avec les colonnes 11 et 12.

Cette intégrale a pour valeur : 1,000.464. Selon la méthode de Milne nous devons recommencer toute l'intégration avec $\mu = 133$, ce qui donne une valeur de I inférieure à 1, et par interpolation on déduit la valeur de μ qui est valeur propre.

Connaissant, par interpolation également, la fonction w qui correspond à la valeur propre $\mu = 132,81$ on en déduit la fonction propre non normalisée, solution de (91) en calculant :

$$\varphi_1 = w(r) \cdot \sin \left\{ \frac{\sqrt{132,81}}{\pi} \int_0^r w^{-2} dr \right\}.$$

La fonction d'onde $\psi_1(r)$ correspondante s'obtient d'après (97) en faisant :

$$\psi_1(r) = \frac{\varphi_1(r)}{r}.$$

La valeur initiale $\psi(0)$ qui est indéterminée s'obtient par extrapolation des valeurs suivantes.

Enfin le calcul de $\int_0^1 4\pi |\varphi_1|^2 dr$ permet de normaliser ψ_1 .

F. Troisième approximation. — Pour trouver une troisième approximation nous devons recommencer la même suite de calculs que pour la deuxième approximation, mais en partant de la fonction d'onde ψ que nous venons d'obtenir.

La principale difficulté réside dans le calcul de

$$H(r) = \frac{89,92}{r} \int_0^{+\infty} |\psi(r')|^2 [e^{-16(r-r')^2} - e^{-16(r+r')^2}] r' \cdot dr'.$$

Cette fonction doit être connue à $\pm 10^{-5}$ près pour toutes les valeurs de r . Il faut donc calculer l'intégrale en prenant des valeurs de r' suffisamment rapprochées, et cela pour chaque valeur de r .

Pour raccourcir ces calculs nous désignerons par $\psi_1(r)$ la fonction d'onde de première approximation, par $\psi_2(r)$ la fonction d'onde de deuxième approximation que nous venons d'obtenir. Posons

$$\delta[\psi^2] = [\psi_2]^2 - [\psi_1]^2,$$

$H_2(r)$ se décompose de la façon suivante

$$H_2(r) = H_1(r) + \delta H_1(r),$$

avec

$$\delta H_1(r) = \frac{89,92}{r} \int_0^{+\infty} \delta[\psi^2(r')] [e^{-16(r-r')^2} - e^{-16(r+r')^2}] r' \cdot dr'.$$

Comme $\delta H_1(r)$ est de l'ordre du $1/100$ de $H_1(r)$, on voit qu'on obtien-

dra $H_2(r)$ avec l'exactitude voulue en calculant $\delta H_1(r)$ à $\pm 1 \cdot 10^{-3}$.

Pour obtenir ce résultat, il suffit de prendre des valeurs de r' plus espacées, et des valeurs de r également plus espacées, les valeurs intermédiaires de $\delta H_1(r)$ se déterminant facilement par interpolation.

Pratiquement pour calculer $\delta H_1(r)$ on décompose ainsi :

$$\begin{aligned}\delta H_1(r) &= \frac{G(r)}{r} \\ G(r) &= I_1(r) - I_2(r) \\ I_1(r) &= 89,92 \int_0^{+\infty} r' \cdot \delta[\psi(r')]^2 e^{-16(r-r')^2} dr' \\ I_2(r) &= 89,92 \int_0^{+\infty} r' \cdot \delta[\psi(r')]^2 \cdot e^{-16(r+r')^2} dr'.\end{aligned}$$

Connaissant $H_2(r) = H_1(r) + \delta H_1(r)$, on a les éléments nécessaires pour calculer la troisième approximation.

Après quelques essais, qui donnent des valeurs de I trop faibles, on intègre l'équation

$$\frac{d^2\omega}{dr^2} = [\mu - H_2(r)]\omega + \frac{\mu}{\omega^3},$$

pour

$$\mu = 136$$

et

$$\mu = 137,$$

ce qui fournit deux fonctions ω_1 et ω_2 .

On calcule

$$\begin{aligned}I_1 &= \frac{\sqrt{136}}{\pi} \int_0^{+\infty} \omega_1^2 dr \\ I_2 &= \frac{\sqrt{137}}{\pi} \int_0^{+\infty} \omega_2^2 dr,\end{aligned}$$

En adoptant la formule d'interpolation

$$I = \sqrt{\mu}(a - b\mu),$$

on trouve que $I = 1$ pour : $\mu = 136,25$.

Une simple interpolation linéaire permet de calculer $\omega_{136,25}$ connaissant ω_{136} et ω_{137} .

A partir de cette fonction ω , on trouve ψ comme pour la précédente approximation.

Si on compare cette fonction d'onde à celle de la précédente approximation on trouve qu'au maximum

$$\frac{\delta\psi}{\psi} = \frac{5}{1\,000}.$$

or cette variation relative de ψ est due à $\delta H_1(r)$.

Si nous calculons $\delta H_2(r)$ en suivant la méthode déjà indiquée on constate que $\delta H_2(r)$ est une fonction de r qui, à un facteur constant près, est identique à $\delta H_1(r)$.

Ce facteur constant est tel que :

$$\frac{\delta H_2(r)}{\delta H_1(r)} \simeq 0,08.$$

Par conséquent, une nouvelle intégration modifierait ψ au maximum de $4 \cdot 10^{-4}$, ce qui est une précision supérieure à celle qui est nécessaire pour apprécier la méthode du champ self-consistent.

On trouve de même que μ serait modifié de $+ 0,29$. Nous adopterons donc la valeur : $\mu = 136,54$.

Nous pouvons donc nous arrêter à la troisième approximation.

Dans le tableau I nous donnons les valeurs de la fonction d'onde initiale obtenue par la méthode de Ritz, ainsi que notre fonction d'onde finale. La figure 1 représente les courbes représentatives de ces fonctions.

G. *Calcul de l'énergie.* — Pour déterminer l'énergie nous avons d'une part :

$$\lambda = -\frac{3}{4}\mu = \frac{1}{2}E_{\text{cin}} + E_{pn}.$$

Donc :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}E_{\text{cin}} + E_{pn} &= -\frac{3}{4} \times 136,54 \\ &= -102,405 \end{aligned}$$

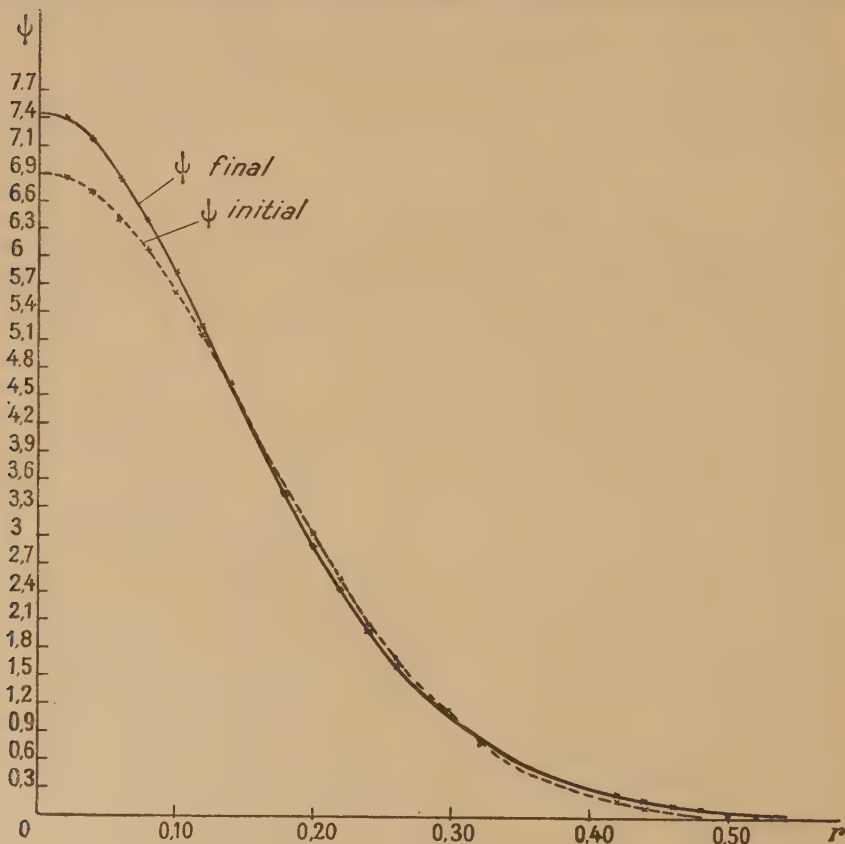
et d'autre part :

$$\begin{aligned} E_{pn} &= - \int \psi^*(r) \cdot H(r) \cdot \psi(r) \cdot 4\pi r^2 dr \\ &= - \int 4\pi r^2 \cdot \psi^2(r) \cdot H(r) dr \\ &= -149,90. \end{aligned}$$

Par ailleurs nous ne ferons pas d'erreur sensible en admettant que l'énergie proton-proton qui est en elle-même très faible, a varié

TABLEAU I

r	ψ initial	ψ final	r	ψ initial	ψ final
0	6,940	7,481	0,26	1,701	1,623
0,01	6,925	7,457	0,28	1,359	1,307
0,02	6,882	7,399	0,30	1,067	1,044
0,03	6,811	7,307	0,32	0,825	0,827
0,04	6,713	7,181	0,34	627	651
0,05	6,588	7,082	0,36	468	509
0,06	6,439	6,834	0,38	344	396
0,07	6,267	6,616	0,40	249	307
0,08	6,074	6,377	0,42	177	238
0,09	5,864	6,116	0,44	124	183
0,10	5,637	5,841	0,46	85	141
0,11	5,396	5,440	0,48	58	108
0,12	5,114	5,253	0,50	38	83
0,13	4,883	4,948	0,52	25	63
0,14	4,616	4,642	0,54	16	48
0,15	4,346	4,336	0,56	10	37
0,16	4,075	4,036	0,58	6	28
0,17	3,804	3,740	0,60	4	21
0,18	3,537	3,455	0,62	2	15
0,19	3,275	3,178	0,64	1	11
0,20	3,020	2,915	0,66	1	7
0,21	2,838	2,663	0,68		5
0,22	3,536	2,427	0,70		2
0,23	2,309	2,203	0,72		1
0,24	2,094	1,996			



dans la même proportion que l'énergie proton-neutron. Au total nous obtenons donc pour l'énergie du noyau d'hélium

$$E = -53,26$$

au lieu de : — 50,75 par la méthode de Ritz.

L'écart par rapport à la valeur exacte : — 55 a donc diminué de 59 %.

L'énergie du noyau se décompose de la façon suivante

$$E_{\text{cin}} = 94,99$$

$$E_{pp} = 1,65$$

$$E_{pn} = -149,90.$$

N. B. Dans un précédent calcul nous avons intégré l'équation du noyau d'Hélium dans le cas où il n'existe qu'une interaction du type de Majorana entre neutrons et protons, et l'action de Coulomb entre protons. Les coefficients de la loi de force étaient ceux donnés par Feenberg ⁽²³⁾.

$$a = 174$$

$$b^2 = 48.$$

La valeur de l'énergie s'éloignait beaucoup plus de la valeur réelle que dans le cas actuel.

On trouvait :

$$E = -34,97$$

par l'intégration numérique au lieu de :

$$E = -31,25$$

par la méthode de Ritz.

La modification de la fonction d'onde était presque identique à celle que nous venons de trouver et qui est représentée figure 1.

5. Valeur de la méthode du champ self-consistent dans l'étude des noyaux atomiques. — La différence entre la valeur calculée de l'énergie du noyau d'hélium et la valeur réelle — 55 montre que la méthode du champ self-consistent n'est pas rigoureusement applicable aux noyaux atomiques.

Toutefois, il convient de remarquer que l'énergie calculée est la différence de deux termes assez grands : 94,99 et — 149,40. Par conséquent un léger changement dans la loi de force rétablirait l'énergie à sa valeur réelle. Pour regagner les unités mc^2 qui

manquent il suffit d'augmenter l'énergie potentielle de 1,16 %. On peut y arriver très facilement en augmentant par exemple les coefficients B et C de la loi de force.

Il est donc raisonnable d'admettre que la méthode du champ self-consistent doit fournir une description assez juste de la réalité physique puisqu'il suffit d'une augmentation de 1,16 % de la valeur d'un paramètre multiplicatif pour que les résultats de cette méthode concordent avec les résultats expérimentaux.

Il paraît par conséquent possible de demander à cette méthode des renseignements qualitatifs sur la structure des noyaux légers.

Il est toutefois nécessaire de rechercher un mode de calcul susceptible de donner des résultats quantitativement bons.

La méthode qui se présente immédiatement à l'esprit est la méthode de perturbation telle qu'elle est exposée page 42.

Pour que les calculs se fassent simplement il y a lieu de l'appliquer au problème du champ self-consistent résolu par la méthode de Ritz. C'est ce qu'a fait Inglis⁽³²⁾ au sujet des noyaux d'Hélium et de Lithium.

Dans la méthode de Ritz-Heisenberg les fonctions d'onde individuelles des particules nucléaires sont les fonctions propres de l'oscillateur harmonique dont on détermine la fréquence pour minimiser l'énergie.

L'Hamiltonien qui correspond à une telle solution est donc de la forme

$$\sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \Delta_i - k r_i^2 \right] + \epsilon.$$

Le paramètre k étant relié très simplement à la fréquence de l'oscillateur harmonique.

C'est la différence entre cet Hamiltonien et l'Hamiltonien réel du problème nucléaire que l'on doit introduire comme perturbation du problème self-consistent. Le restant du calcul se conduit suivant la méthode générale indiquée pages 42 et suivantes.

Il semblerait, d'après les derniers résultats, que la méthode de perturbation appliquée de cette façon, ne converge pas rapidement dans le cas des noyaux plus lourds. Il paraît donc intéressant d'appliquer dans ce cas la méthode du champ self-consistent sous sa forme exacte, ce qui améliorerait déjà les résultats, et de

conduire le calcul de perturbation à partir des fonctions d'onde ainsi trouvées.

On pourrait simplifier considérablement le travail numérique, tout en conservant les $\frac{4}{5}$ de la précision de la méthode en se bornant à la deuxième approximation. Dans ce cas les opérateurs intégraux ne seraient plus des fonctionnelles, mais des fonctions déterminées, une fois pour toutes à partir de la première approximation, et les équations intégral-différentielles deviendraient de simples équations de Schrödinger.

Ce travail a été exécuté sous la direction de M. le Professeur Francis Perrin. Je ne saurais assez le remercier et lui témoigner ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ces recherches et la bienveillance avec laquelle il m'a toujours conseillé.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique pour l'aide importante qu'elle m'a accordée ainsi qu'à la Compagnie Générale de Radiologie qui m'a laissé toute la liberté nécessaire pendant les travaux préliminaires et dont le Conseil d'Administration m'a fortement encouragé et aidé.

BIBLIOGRAPHIE

1. W.-E. MILNE. — Intégration numérique des équations différentielles ordinaires. *Amer. Math. Monthly*, 33-455, 1926.
2. D. R. HARTREE. — La mécanique ondulatoire d'un atome avec un champ central non-coulombien. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1928, 24-89.
3. V. FOCK. — Solution approchée du problème de plusieurs corps en mécanique quantique. *Z. Physik.*, 1930, 61-126.
4. V. FOCK. — Champ self-consistent avec échange appliqué au sodium. *Z. Physik.*, 1930, 62-795.
5. P. A. M. DIRAC. — Phénomènes d'échange, dans l'atome de Thomas. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 26, 1930, 376.
6. W.-E. MILNE. — La détermination numérique des nombres caractéristiques. *Phys. Rev.*, 1930, 35-863.
7. J. B. SCARBOROUGH. — Analyse mathématique numérique. *Oxford University Press.*, London, 1930.
8. L. DE BROGLIE. — Introduction à l'étude de la mécanique ondulatoire. Hermann, Paris, 1930.
9. HEISENBERG. — La théorie des noyaux atomiques. *Zeit. f. Physik.*, 77, 1932, 1.
78, 1932, 156.
80, 1933, 587.
10. Mc. DOUGALL. — Utilisation des équations de Fock. *Proc. Roy. Soc.*, 1932, t. A., 138-550.
11. L. BRILLOUIN. — Notions de mécanique ondulatoire. Les méthodes d'approximation, Hermann, 1932, Paris.
12. L. DE BROGLIE. — La quantification dans la nouvelle mécanique. Hermann, Paris, 1932.
13. E. MAJORANA. — La théorie des noyaux. *Z. Physik.*, 82, 1933, 137.
14. WIGNER. — Sur la perte de masse de l'Hélium. *Phys. Rev.*, 43, 1933, 252.
15. L. BRILLOUIN. — La méthode du champ self-consistent. Hermann, Paris, 1933.
16. HEISENBERG. — Considérations théoriques générales sur la structure des noyaux. Congrès Solvay.
17. MÖLLER et PLESSET. — Méthodes d'approximation pour les problèmes à plusieurs électrons. *Phys. Rev.*, 46, 1934, 618.
18. V. FOCK et M. PETRASHEN. — Solution numérique des équations du champ self-consistent. *Phys. Zeit. Soviet. Union*, 1934, 6.3, 368-414.
19. L. BRILLOUIN. — Les champs self-consistent de Hartree et de Fock. Hermann, Paris, 1934.
20. L. BRILLOUIN. — L'atome de Thomas-Fermi et la méthode du champ self-consistent. Hermann, Paris, 1934.
21. D. R. et W. HARTREE. — Champ self-consistent avec échange pour le Beryllium. *Proc. Roy. Soc.*, 1935, 150-9.

22. J. PERRIN. — Grains de matière et de lumière. Hermann, Paris, 1935.
23. FEENBERG. — Interaction entre neutrons et protons. *Phys. Rev.*, 47, 1935, 850.
24. WEIZSÄCKER. — Sur la théorie des masses nucléaires. *Z. Physik.*, 96, 1935, 431.
25. FLÜGGE. — Sur la constitution des noyaux atomiques légers. *Z. Physik.*, 96, 1935, 459.
26. HEISENBERG. — La structure des noyaux atomiques légers. *Z. Physik.*, 96, 1935, 473.
27. ELSASSER. — Le champ self-consistent et le modèle nucléaire de Bohr. *Phys. Rev.*, 1937, 51-1.
28. E. FEENBERG et E. WIGNER. — Sur la structure des noyaux entre l'hélium et l'oxygène. *Phys. Rev.*, 1937, 51-2-95.
29. E. WIGNER. — Sur les conséquences de la symétrie de l'Hamiltonien nucléaire sur la spectroscopie des noyaux. *Phys. Rev.*, 1937, 51-2-106.
30. M. E. ROZE et H. A. BETHE. — Spins nucléaires et moments magnétiques dans le modèle de Hartree. *Phys. Rev.*, 1937, 51-3-205.
31. BETHE et ROZE. — Énergie cinétique du noyau. *Phys. Rev.*, 1937, 51-4.
32. D. R. INGLIS. — Théorie de perturbation des noyaux légers. He^4 et Li^6 . *Phys. Rev.*, 1937, 51-7-577.
33. N. H. FRANK. — Note sur la méthode de Hartree et Hartree-Fock. *Phys. Rev.*, 1937, 51-7-577.
34. STEVENSON. — Correction due au mouvement du centre de gravité des noyaux. *Phys. Rev.*, 1937, 51-7-590.
35. T. KAHAN. — La théorie du Deuton et les forces d'échange de forme exponentielle. *Le Journal de Physique*, juillet 1937.
36. J. A. WHEELER. — Sur la description mathématique des noyaux légers par la méthode de la structure en groupes résonnants. *Phys. Rev.*, 1937, 52-11, 110-7.
37. J. A. WHEELER. — Fonctions d'onde pour les grands arguments par la méthode amplitude-phase. *Phys. Rev.*, 1937, 52-11-1123.



TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
I. — Étude analytique de la méthode du champ self-consistent appliquée aux noyaux atomiques.	
1. L'Hamiltonien des problèmes nucléaires	7
2. Principe des méthodes d'approximation	9
3. Méthode du champ self-consistent	13
4. Établissement des équations des fonctions d'onde partielles.	14
5. Valeur de l'énergie.....	34
6. Définition des densités mixtes et de divers opérateurs.....	36
7. Équations des fonctions d'onde partielles sous forme d'opérateurs	37
8. Autre expression de l'énergie	38
9. Correction due au mouvement du centre de gravité.....	38
10. Perfectionnement des résultats au moyen d'un calcul de perturbations	42
11. Décomposition de chaque onde individuelle en un produit d'une onde d'espace par une onde de spin	46
12. Équations des fonctions d'onde satisfaisant à la répartition angulaire en fonctions sphériques et correction pour le mouvement du centre de gravité dans ce cas	54
II. — Intégration des équations du champ self-consistent et application numérique au noyau d'hélium.	
1. Généralités	59
2. Méthode générale d'intégration des systèmes d'équations intégrro-différentielles	60
A. Formation d'une première approximation	61
B. Utilisation de la première approximation.....	62
C. Intégration du système (68)	62
D. Orthogonalisation et normalisation des solutions du système (68)	64
E. Suite du processus d'approximations successives ...	65
3. Transformation du système d'équations intégrro-différentielles en un système d'équations intégrales	65
4. Intégration de l'équation du noyau d'hélium	66
A. Unités employées	67
B. Première approximation	67
C. Deuxième approximation	69
D. Méthode de Milne pour l'intégration numérique et la détermination des valeurs propres d'une équation de Schrödinger	71

88	APPLICATION DE LA MÉTHODE DU CHAMP SELF-CONSISTENT	
	E. Intégration de l'équation (88)	74
	F. Troisième approximation	77
	G. Calcul de l'énergie	80
	5. Valeur de la méthode du champ self-consistent dans l'étude des noyaux atomiques	81
	BIBLIOGRAPHIE	85

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LES GÉNÉRATEURS DE NEUTRONS

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 5 Mai 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

Saint-Amand (Cher), France. — Imprimerie R. BUSSIÈRE. — 12-5-1938
